

Die Elektronenspektren von oktaedrischen Ir(III)-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

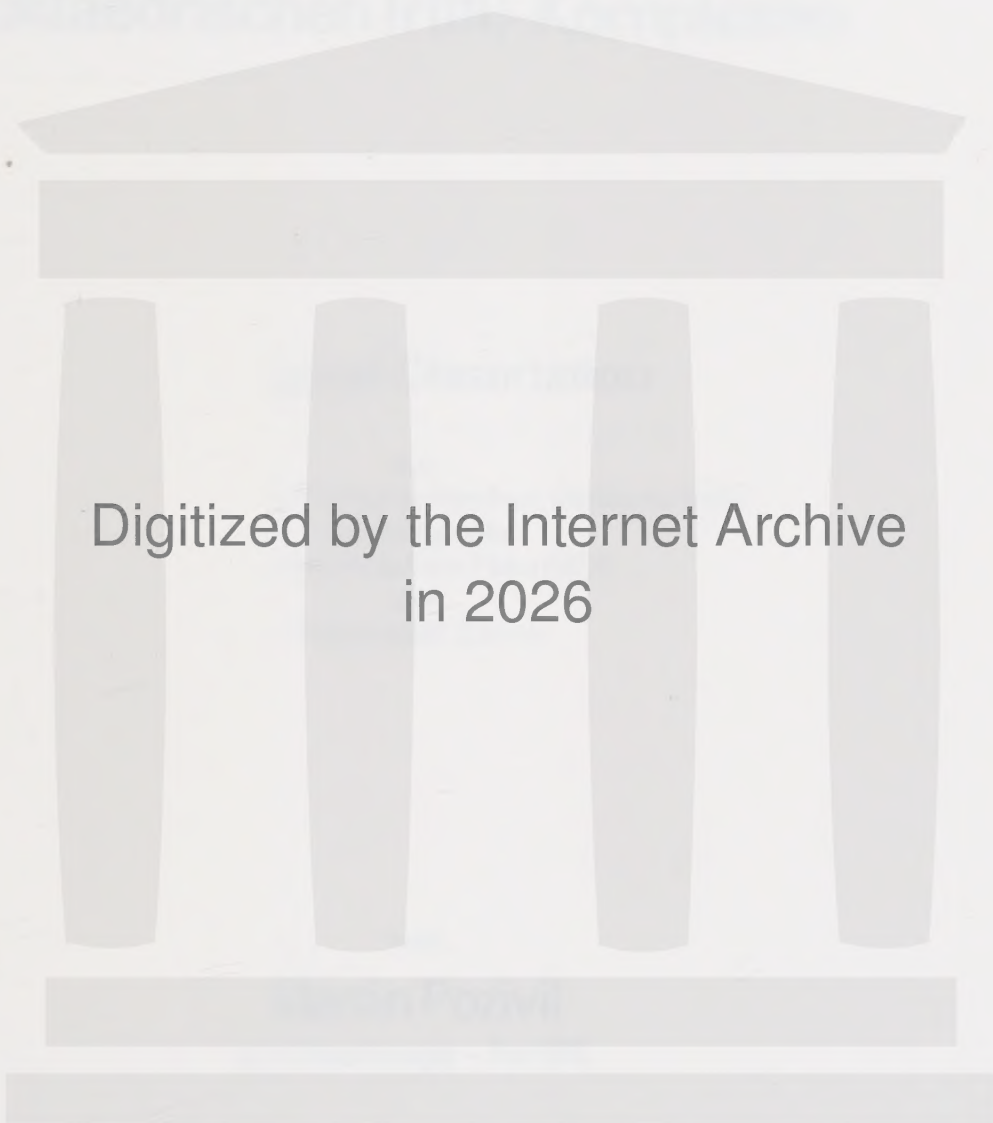
von
Martin Pozivil
aus Heerbrugg – Au/SG

Begutachtet von den Herren
PD Dr. W. Ludwig
Prof. Dr. J. H. Ammeter und Prof. Dr. H. R. Oswald

Zürich 1983



Die Elektronenphysik von
optischen Lichtstrahlen



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die Elektronenspektren von oktaedrischen Ir(III)-Komplexen

Inaugural-Dissertation

zur
Erlangung der Philosophischen Doktorwürde
vorgelegt der
Philosophischen Fakultät II
der
Universität Zürich

von

Martin Pozivil
aus Heerbrugg – Au/SG

Begutachtet von den Herren
PD Dr. W. Ludwig
Prof. Dr. J. H. Ammeter und Prof. Dr. H. R. Oswald

ALLEN -

die mit Wort und Tat zum Gelingen
dieser Arbeit beigetragen haben

Herrn PD Dr.W.Ludwig, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich durchgeführt wurde, danke ich für sein lebhaftes Interesse, grosse Gesprächsbereitschaft und seine wertvollen Anregungen.

Herrn Prof.Dr.H.R.Oswald und Prof.Dr.J.Ammeter danke ich für ihr ständiges Wohlwollen und die aufmerksame Durchsicht des Manuskripts.

Herrn H.Frohofer danke ich für die schnelle und sorgfältige Ausführung zahlreicher Analysen.

Den Mitarbeitern von Prof.Dr.H.R.Oswald, insbesondere A.Lüscher, Z.Kopajtic, danke ich für die Unterstützung bei der Aufnahme der TG-Kurven.

INHALTSVERZEICHNIS

1. EINLEITUNG	1
2. Ir(III) - KOMPLEXE MIT PHOSPHOR- σ -DONORLIGANDEN	4
2.1. Chlorokomplexe des Typs trans-K $\left[\text{IrCl}_4\text{P}_2 \right]$	4
2.1.1. Allgemeines	4
2.1.2. Das chemische Verhalten der untersuchten Komplexe	5
2.1.3. Spektrophotometrische Daten	6
2.1.4. Molekülorbitaltheorie der Ir(III) -Chromophore des Typs trans - IrCl_4P_2	8
2.1.5. Diskussion der Spektren	12
2.1.5.1. Allgemeine Bemerkungen	12
2.1.5.2. Spektren untersuchter Komplexe	12
2.1.6. Elektronenstruktur der besprochenen Komplexe	19
2.2. Bromokomplexe des Typs trans - K $\left[\text{IrBr}_4\text{P}_2 \right]$	25
2.2.1. Allgemeines	25
2.2.2. Chemisches Verhalten der untersuchten Komplexe	26
2.2.3. Spektrophotometrische Daten	26
2.2.4. Diskussion der Spektren	28
2.2.5. Folgerungen	30
2.3. Spektren der Chromophore IrS_6 , trans - IrP_2S_4	30
2.3.1. Allgemeines zu den Chromophoren und ihrer Elektronenstruktur	30
2.3.2. Spektren von IrS_6	31
2.3.3. Spektrum von trans - $\left[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{DTH})_2 \right] (\text{ClO}_4)_3$	32
2.4. Spektren von trans - IrP_2N_4	33
2.4.1. Allgemeines zur Elektronenstruktur	33
2.4.2. Diskussion des Spektrums von trans - $\left[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{en})_2 \right] (\text{ClO}_4)_3$	33

2.5. Chlorokomplexe des Typs cis - K $\left[\text{IrCl}_4\text{P}_2 \right]$	34
2.5.1. Allgemeines zu den untersuchten Komplexen	34
2.5.2. Das chemische Verhalten der Komplexe	35
2.5.3. Spektrophotometrische Daten	36
2.5.4. Molekülorbitaltheorie der Ir(III) - Chromophore des Typs cis - IrCl_4P_2	37
2.5.5. Diskussion der Spektren	40
2.6. Chlorokomplexe des Typs mer - IrCl_3P_3	42
2.6.1. Allgemeines	42
2.6.2. Spektrophotometrische Daten	44
2.6.3. Molekülorbitaltheorie der Ir(III) - Chro- mophore des Typs mer - IrX_3P_3 (C_{2v})	45
2.6.4. Interpretation der Spektren	46
3. OKTAEDRISCHE Ir(III) - KOMPLEXE MIT ANDEREN σ -DONORLIGANDEN	49
3.1. Die Komplexe trans - Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{py})_2 \right]$, trans - Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{pic})_2 \right]$	49
3.2. Der Komplex trans - Na $\text{IrCl}_4(\text{NPe}_2)_2$	50
3.3. Der Komplex trans - $\left[\text{IrCl}_2(\text{en})_2 \right] \text{Cl}$	51
3.4. Der Komplex trans - $\left[\text{IrCl}_4(\text{SBu}_2^t)_2 \right]$	51
3.5. Folgerungen	52
4. DIMERE KOMPLEXE VON Ir(III)	54
4.1. Allgemeines	54
4.2. Kinetische und thermodynamische Aspekte der Dimerentstehung	54
4.3. Spektroskopische Untersuchungen des Brücken- komplexes $\text{Ir}_2\text{Cl}_6(\text{PCyhx}_3)_4$	59
4.3.1. ^1H -entkoppeltes ^{31}P - NMR - Spektrum	59
4.3.2. FIR - Spektrum	59
4.3.3. UV - Spektrum	59

5.	PRAEPARATIVER TEIL	61
5.1.	Darstellung der Komplexe	61
5.2.	Synthesevorschriften	61
5.2.1.	Komplexe des Typs trans - K $\left[\text{IrX}_4\text{P}_2 \right]$	61
5.2.2.	Komplexe des Typs cis - K $\left[\text{IrX}_4\text{P}_2 \right]$	64
5.2.3.	Komplexe des Typs mer - IrX_3P_3	65
5.2.4.	Andere Komplexe	65
5.3.	Mikroanalytische Daten der hergestellten Komplexe	69
5.4.	Aufnahmetechnik und verwendete Instrumente	71
6.	ZUSAMMENFASSUNG	72
	Anhang I : Auswahl wichtiger UV - Spektren	74
	Anhang II: Tabelle der Abkürzungen	98
7.	LITERATURVERZEICHNIS	99

1. EINLEITUNG

Die folgende Arbeit knüpft thematisch an eine Reihe von systematischen Untersuchungen der Elektronenübergänge vieler Chromophore von Uebergangsmetallkomplexen an.

Das Ziel dieser Untersuchungen ist ein besseres Verständnis der stabilisierenden Wechselwirkungen in Koordinationsverbindungen, ja der chemischen Bindung schlechthin.

Als Zentralatom wurde Ir(III) gewählt, da sowohl chemische als auch theoretische Gründe die Wahl nahelegen.

- Ir(III) bildet als ein d^6 - System mit verschiedenen Liganden inerte Komplexe, was eine bessere Handhabung bei der Herstellung der Komplexe ermöglicht. (Isolierung von Zwischenprodukten, Möglichkeit mehrfacher Umkristallisation).

- Zur kinetischen Trägheit kommt auch eine beträchtliche thermodynamische Stabilität vieler Ir(III) - Chromophore, z.B. bei den theoretisch sehr interessanten Phosphin - und Phosphitkomplexen. Dadurch wird die Aufnahme experimentell gesicherter Spektren in verschiedenen Lösungsmitteln gewährleistet.

- Ir(III) - Komplexe sind bisher noch nicht systematisch und umfassend genug im Hinblick auf ihre Elektronenspektren erforscht worden, sodass durch ihre Untersuchung nicht nur wertvolle Information über die Art der auftretenden Uebergänge gewonnen, sondern auch neue Zusammenhänge mit Spektren anderer Uebergangsmetallkomplexe erfasst werden können.

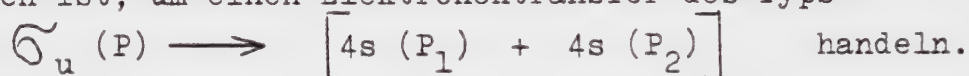
- Schliesslich macht das Auftreten von Dimeren die Chemie des Ir(III) auch aus präparativer Sicht interessant.

Im ersten Teil der Arbeit steht die Untersuchung von Ir(III) - Komplexen der Symmetrie D_{4h} mit σ -Donorliganden im Mittelpunkt.

Dabei handelt es sich vor allem um Verbindungen des Typs trans -
- K $[\text{IrX}_4\text{P}_2]$ (P = Alkylphosphin, Arylphosphin, Alkylphosphit ;
X = Chlorid, Bromid ; K = Na^+ , Phosphonium).



Die Spektren dieser Komplexe zeigen in verschiedenen Lösungsmitteln eine gute Auflösung und besonders bei tiefer Temperatur eine ausserordentliche Schärfe. Ihr Informationsgehalt ist entsprechend gross. Auffallend ist die beträchtliche Blauverschiebung einer Hauptbande bei Phosphitkomplexen gegenüber den analogen Phosphinkomplexen, was im Gegensatz zu den bisher gemachten Beobachtungen im Falle anderer Uebergangsmetallkomplexe (z.B. Goldkomplexe) steht, die keine Abhängigkeit dieser Art zeigen. Dies kann nur mit der Annahme des Auftretens verschiedener Elektronenübergangsarten gelöst werden. Dabei muss es sich bei der Absorption, die gegenüber der Ligandsubstitution empfindlich ist, um einen Elektronentransfer des Typs

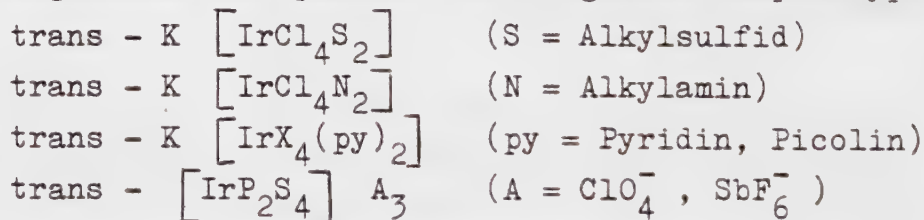


Dies wird durch die im folgenden Teil gemachten Untersuchungen der Ir(III) - Komplexe des Typs



Bei diesen Chromophoren tritt eine Absorptionsbande an ähnlicher Stelle auf wie bei den Chromophoren der Symmetrie D_{4h} .

Dem Ziel auch die anderen Absorptionen eindeutig bestimmen zu können, dienen die Vergleiche der Spektren der folgenden Komplextypen:



Diese Vergleiche ergeben, dass das Akzeptororbital $[4s(P_1) + 4s(P_2)]$ einen nicht-bindenden Charakter aufweist und als Konkurrent der σ -antibindenden Orbitale " dx^2-y^2 " und " dz^2 " auftritt. Ausserdem kann dieses total symmetrische Orbital auch bei Chromophoren mit Alkylsulfiden als Liganden nachgewiesen werden, während bei den Aminkomplexen dieses Orbital eine relativ höhere Energie aufweist und der entsprechende Elektronenübergang somit ausserhalb des Messbereichs auftritt.

Weiter kann bei allen Chromophoren, die Cl^- , Br^- , Sulfid enthalten, das Auftreten der Uebergänge $\mathcal{M}(X) \longrightarrow d(M)$, also NET-Uebergänge beobachtet werden.

Schliesslich folgt zwar aus allen Vergleichen der Spektren, dass das höchste besetzte Orbital von gerader Parität mit überwiegend Zentralteilcheneigenschaften sein muss, doch sind die "langwelligsten Uebergänge von solchem "HOMO" nach den tiefsten Akzeptororbitalen symmetrieverboten. Daher überrascht es nicht, dass im Falle der untersuchten Komplexe kein intensiver Elektronentransfer vom Charakter $d(M) \longrightarrow L$ im Messbereich auftritt. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen am Komplex $K_3Ir(CN)_6$, wo ebenfalls solche Uebergänge fehlen, obwohl energetisch tief gelegene Akzeptororbitale vorliegen.

Nach dem spektroskopischen Teil der Arbeit folgt ein Abschnitt, der sich mit der Chemie der dimeren Phosphinkomplexe $Ir_2X_6P_4$ beschäftigt. Behandelt wird die Elektronenstruktur, Stabilität sowie Kinetik der Dimerentstehung. Die dimeren Komplexe, die schon optisch von den entsprechenden einfachen Komplexverbindungen leicht zu unterscheiden sind, können spektroskopisch (UV, FIR) sowie durch Molekulargewichtsbestimmung leicht nachgewiesen werden. Spektroskopisch sind sie deshalb von grossem Interesse, weil sie, anders als die einfachen Chromophore, eine früher auftretende Absorptionsbande aufweisen, was für viele kooperative Phänomene typisch ist. (Z.B. auch für Assoziate).

Im abschliessenden präparativen Teil liegt das Interesse bei den Fragen der Herstellung von Präparaten, insbesondere von solchen, die überhaupt neu sind (z.B. einige Dimere), oder anders als in der Literatur beschrieben hergestellt worden sind.

2. Ir(III)-KOMPLEXE MIT PHOSPHOR - σ - DONORLIGANDEN

2.1. Chlorokomplexe des Typs trans-K $[\text{IrCl}_4\text{P}_2]$

2.1.1. Allgemeines

Ueber die in folgendem behandelten Verbindungen sind in der Literatur einige Forschungsarbeiten veröffentlicht worden. So sind z.B. ^1H - und ^{31}P - NMR - Spektren der komplex gebundenen Phosphinliganden veröffentlicht worden (1), (2). Ebenfalls konnten mit Hilfe der FIR - und Raman-Spektroskopie die Stärken der Bindungen Ir - X und Ir - P verglichen werden (3), (4). Schliesslich liegen auch einige Arbeiten vor, die sich mit ausschliesslich präparativen Problemen einiger der behandelten Verbindungen beschäftigen (5). Genaue Untersuchungen der Elektronenstruktur fehlen aber.

Um Klarheit über die Elektronenstruktur der Verbindungen trans - K $[\text{IrX}_4\text{P}_2]$ zu erlangen, wurde gezielt eine möglichst grosse Zahl von verschiedenen P - Liganden verwendet, um aus den eingetretenen Veränderungen der Bandenlagen auf die Identität der zugehörigen Elektronenübergänge zu schliessen. Ueberdies kann man durch die Variation der Liganden die Löslichkeitseigenschaften der untersuchten Chromophore beeinflussen (vgl. 2.1.2.).

Als P - Liganden sind verwendet worden:

$\text{PMe}_3^*)$, $\text{PEt}_3^*)$, $\text{P}^n\text{Pr}_3^*)$, $\text{P}^n\text{Bu}_3^*)$, $\text{P}^t\text{Bu}_3^*)$, $\text{P}(\text{Cyhx})_3^*)$,
 $\text{P}(\text{OMe})_3^*)$, $\text{P}(\text{OEt})_3^*)$, $\text{CYPO}^*)$, $\text{PMe}_2\text{Ph}^*)$

*) Siehe Tabelle der Abkürzungen

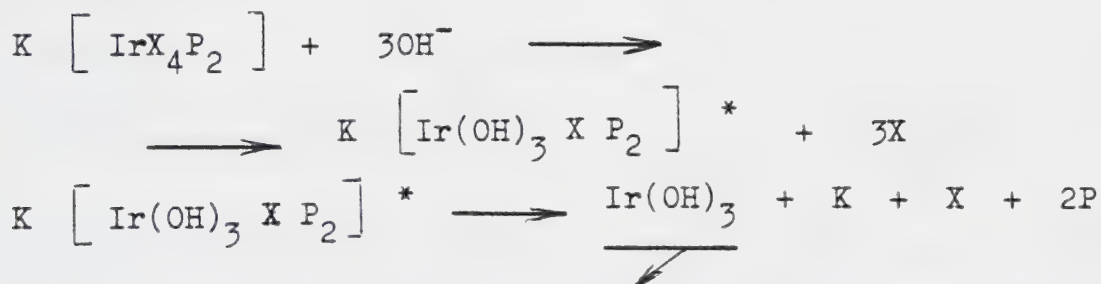
Zur genauen Identifizierung wurden die Elementaranalysen (C, H, Cl), Molekulargewichtsbestimmung, sowie z.T. die ^{31}P - NMR - und FIR - Spektroskopie herangezogen.

2.1.2. Das chemische Verhalten der untersuchten Komplexe

Während alle Phosphin - Komplexe an der Luft stabil sind - erst nach mehreren Wochen oder sogar Monaten weisen Farbveränderungen (von rosarot nach braun) auf eine Veränderung der Komplexe hin -, sind alle Phosphitkomplexe stark hygroskopisch und müssen daher unter Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt werden. Thermische Zersetzung wird bei allen Verbindungen ausnahmslos erst oberhalb 200°C beobachtet. Dies kann aus TG - Kurven sowie mikroskopischen Aufnahmen der erhitzten Kristalle gewonnen werden.

Findet in den meisten organischen Lösungsmitteln keine Zersetzung statt, erfolgt im Acetonitril bereits nach wenigen Stunden (Raumtemperatur) eine partielle Substitution der Chloridliganden durch Lösungsmittelmoleküle.

Im Wasser tritt im Falle der Trimethyl- und Triäthylphosphinkomplexe bereits nach wenigen Minuten Zersetzung ein. (Starker Phosphingeruch, Trübung). Grund dafür dürfte die Bildung von schwerlöslichen Hydroxiden sein.



Die Annahme dieses Mechanismus wird durch die Beobachtung erhärtet, dass die gleichen Komplexe in verdünnter, ja sogar in konzentrierter Salzsäure während Wochen stabil sind.

Die anderen Komplexe werden im Wasser nur allmählich zersetzt.

Daneben tritt auch Aquatisierung ein. Die Löslichkeit hängt stark vom Phosphinrest ab: Während z.B. trans - $\text{K} \left[\text{IrCl}_4 (\text{PMe}_3)_2 \right]$ ($\text{K} = \text{Na}^+$) gut in Methanol und Äthanol, hingegen nicht in Cyclohexan oder n-Pentan löslich ist, beobachtet man bei trans - $\text{K} \left[\text{IrCl}_4 (\text{PBu}_3)_2 \right]$ ($\text{K} = \text{Na}^+$) eine sehr gute Löslichkeit in Cyclohexan und n-Pentan, nur eine mässige in Äthanol.

Aromatische Phosphinkomplexe sind mit Ausnahme von Benzol in allen organischen Lösungsmitteln eher schwer löslich, was sich für die Auf-

nahme von Spektren erschwerend auswirkt.

2.1.3. Spektrophotometrische Daten

In den folgenden Tabellen wurde eine Auswahl wichtiger Spektren zusammengestellt. Die Bandenlagen werden in 10^3 cm^{-1} ausgedrückt, die Intensität der Banden in $1 \text{ Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Zur weiteren Charakterisierung werden in einer zweiten Tabelle auch die Halbwertbreite

$\Delta\tilde{\nu} (\text{cm}^{-1})$ und die Oszillatorstärke einiger Banden angegeben.

Die Halbwertbreite $\Delta\tilde{\nu}$ ist folgendermassen definiert:

$$\Delta\tilde{\nu} = \delta^+ + \delta^-, \quad \text{wobei } \delta^+ = 1,1 \cdot \delta^- \quad (6)$$

$$\text{Die Oszillatorstärke } f \approx 4,6 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\tilde{\nu} \quad (7)$$

Tabelle Ia (Bandenlagen und Intensitäten)^(b)

Komplex (alle trans-)	Banden						
Na $[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ in EtOH (80K)	19,2 (8) 1	24,2 (12) 2	28,1 (87) 3	34,9 (882) 4	41,1 (18600) 5	44,4 ^s (11200) 6	51,3 (26920) 7
Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ in EtOH/MeOH (5:1) (80K)	19,4 (6) 1	24,1 (19) 2	28,1 (69) 3	34,7 (935) 4	41,6 (18420) 5	44,2 ^s (12040) 6	51,2 (25320) 7
$[\text{PPr}_3\text{H}][\text{IrCl}_4(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ in EtOH (293K)	19,4 (11) 1	24,1 (23) 2	28,2 (72) 3	34,9 (865) 4	41 (20520) 5	44,4 (12620) 6	51,6 (25650) 7
Na $[\text{IrCl}_4(\text{P}^n\text{Bu}_3)_2]$ in Cyclohexan (293K)	18,6 (9) 1	25 (20) 2	29,7 (105) 3	32,3 (420) 4	42,6 (19025) 5	44,6 (9850) 6	
Na $[\text{IrCl}_4(\text{P}(\text{Cyhx})_3)_2]$ in 2,2-DMB/Pentan 8:3 (80K)	18,4 (12) 1	24,9 (30) 2	29,4 (87) 3	32,5 (269) 4	35,5 ^s (255) 4'	42 (17400) 5	43,8 ^s (10450) 6
Na $[\text{IrCl}_4(\text{P}(\text{Cyhx})_3)_2]$ in Cyclohexan (293K)	18,9 (9) 1	25,2 (35) 2	29,4 (95) 3	32,9 (145) 4	42 (15690) 5	43,8 ^s (10250) 6	

Komplex (alle trans-)	Banden						
Na $[\text{IrCl}(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ in EtOH (80K)	21 (16) 1	26,3 (41) 2	30,3 (148) 3	35,7 (206) 4		45,2 (8062) 6	
Na $[\text{IrCl}_4(\text{CYPO})_2]$ in EtOH (80K)	20,9 (10) 1	26,1 (35) 2	30,3 (127) 3	35,2 (198) 4		45,5 (8950) 6	50,5 (14085) 7
Na $[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ in EtOH (293K)	17,2 (21) 1	23,8 (28) 2	30 ^s (35) 3	34,2 ^s (114) 4	37 ^s (1625) 5	39 (20820) 6	

s) Schulter

Tabelle Ib (Halbwertbreiten und Oszillatorstärken)

Komplex (alle trans-)	Banden (Numerierung entsprechend Ia)		
Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ in EtOH (293K)	3	$\Delta \tilde{\nu} = 6,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 2,0 \cdot 10^{-3}$
	4	$\Delta \tilde{\nu} = 5,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 1,8 \cdot 10^{-2}$
	5	$\Delta \tilde{\nu} = 3,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 0,272$
	6	$\Delta \tilde{\nu} = 5,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ a)}$	$f = 0,175 \text{ a)}$
$[\text{P}^n\text{Pr}_3\text{H}][\text{IrCl}_4(\text{P}^n\text{Pr}_3)_2]$ in EtOH (293K)	3	$\Delta \tilde{\nu} = 6,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 2,09 \cdot 10^{-3}$
	4	$\Delta \tilde{\nu} = 4,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 1,95 \cdot 10^{-2}$
	5	$\Delta \tilde{\nu} = 3,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 0,283$
	6	$\Delta \tilde{\nu} = 5,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1} \text{ a)}$	$f = 0,205 \text{ a)}$
Na $[\text{IrCl}_4(\text{P}(\text{OMe})_3)_2]$ in EtOH (80K)	3	$\Delta \tilde{\nu} = 5,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 4 \cdot 10^{-3}$
	4	$\Delta \tilde{\nu} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 5,2 \cdot 10^{-3}$
	6	$\Delta \tilde{\nu} = 3,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 0,129$
Na $[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ in CH_2Cl_2	3	$\Delta \tilde{\nu} = 6,0 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 9,6 \cdot 10^{-4}$
	4	$\Delta \tilde{\nu} = 5,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 2,8 \cdot 10^{-3}$
	5	$\Delta \tilde{\nu} = \text{---}$	$f = \text{---}$
	6	$\Delta \tilde{\nu} = 3,1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$	$f = 0,296$

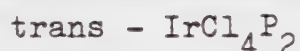
a) Werte ungenau, da die Bande nur als Schulter sichtbar ist.

b) Bei den Absorptionskoeffizienten wurde im Falle der Tieftemperaturspektren die Volumenkontraktion der Lösungsmittel nach (8) berücksichtigt.

Die Halbwertbreite $\Delta\tilde{\nu}$ wurde erhalten, indem die halbe Halbwertbreite in Richtung grösserer (δ^+) und die halbe Halbwertbreite in Richtung kleinerer Wellenzahlen (δ^-) addiert wurden. (6)

$$\text{Oszillatorstärke } f = 4,6 \cdot 10^{-9} \cdot \epsilon_{\text{max}} \cdot \Delta\tilde{\nu} \quad (7)$$

2.1.4. Molekülorbitaltheorie der Ir(III)-Chromophore des Typs



Zum Verständnis der gemessenen Spektren ist ein allgemeines Molekülorbital - Schema von Bedeutung. Durch die relativ hohe Symmetrie (D_{4h}) der Chromophore ist die Anzahl der MO's, deren Beteiligung bei den beobachteten Elektronenübergängen von Bedeutung sein könnten, beschränkt.

Als Basisfunktionen für die Linearkombinationen werden die teilweise besetzten 5d-Orbitale des Ir(III), die besetzten 3p des Cl^- , die besetzten lone-pair-Orbitale (3p) der Phosphinliganden sowie das tiefste leere (n+1) s - Orbital des koordinierenden Ligandatoms (= 4s von P) berücksichtigt. In der folgenden Figur ist das dem MO-Schema zugrundeliegende Koordinatensystem, in der Tabelle II das MO-Schema selbst wiedergegeben.

Fig. Koordinatensystem der trans-IrX₄P₂ - Chromophore der Mikrosymmetrie D_{4h} .

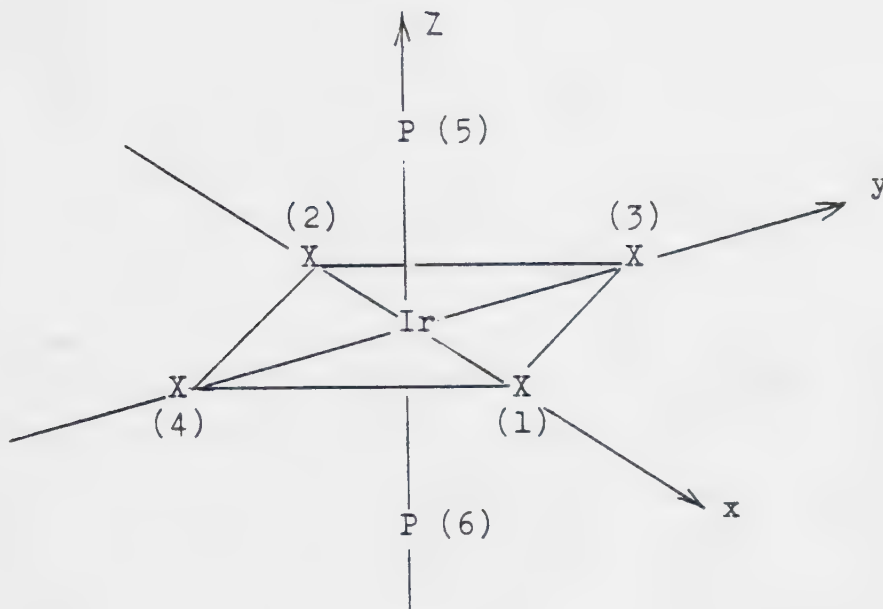


Tabelle II : Symmetrieeigenschaften der LCAO-MOs von trans - IrX₄P₂ (D_{4h})

Darstellung	LCAOs	besetzt (+) leer (-)
la _{1g}	$-\sigma_1 + \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 - dz^2$	+
le _u	$\sigma_1 + \sigma_2$	+
	$-\sigma_3 - \sigma_4$	+
lb _{1g}	$\sigma_1 - \sigma_2 - \sigma_3 + \sigma_4 + dx^2 - y^2$	+
lb _{2g}	$-py_1 + py_2 - px_3 + px_4 + dxy$	+
la _{2u}	$pz_1 + pz_2 + pz_3 + pz_4$	+
le _g	$pz_2 - pz_4 + dyz$	+
	$pz_1 - pz_3 + dxz$	+

Darstellung	LCAOs	besetzt (+) leer (-)
$2e_u$	$px_1 + px_2$	+
	$py_1 + py_2$	+
$2a_{1g}$	$-\sigma_5 + \sigma_6$	+
$1b_{2u}$	$-pz_1 + pz_2 - pz_3 + pz_4$	+
$1a_{2g}$	$-py_1 + py_2 + px_3 - px_4$	+
$2a_{2u}$	$\sigma_5 + \sigma_6$	+
$2b_{2g}$	$dxy + py_1 - py_2 + px_3 - px_4$	+
$2e_g$	$dxz - pz_1 + pz_3$	+
	$dyz - pz_2 + pz_4$	+
$2b_{1g}$	$dx^2 - y^2 - \sigma_1 + \sigma_2 + \sigma_3 - \sigma_4$	-
$3a_{1g}$	$s_5 + s_6$	-
$4a_{1g}$	$dz^2 + \sigma_5 - \sigma_6$	-
$3a_{2u}$	$s_5 - s_6$	-

Erklärungen zu der Tabelle:

σ_1 bedeutet : $3p$ - Orbital des Chloridliganden Nr.1 in Richtung der Bindungsachse, "d" steht für "5d", "s" steht für 4s(P), "p" steht für "3p".

Die tiefsten Orbitale sind sicher die stark σ -bindenden $1a_{1g}$ und $1b_{1g}$ - Kombinationen. Auch die letzte $\sigma(Cl)$ - Kombination, $1e_u$, liegt im Falle von Cl^- so tief, dass Elektronenübergänge von diesen Orbitalen nach den nächsten leeren ausserhalb des Messbereichs zu liegen kommen.

Bei den folgenden π - bindenden oder nichtbindenden MOs mit überwiegend $p(Cl)$ - Charakter weiss man aus Untersuchungen vieler anderer Uebergangsmetallkomplexe, dass sie um $7 - 10 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ höher liegen als die σ - bindenden. (9), (10). Daher erwartet man, dass die

von diesen Orbitalen ausgehenden Uebergänge noch im Messbereich beobachtet werden können, falls sie genügend intensiv sind. Dies trifft theoretisch für $2e_u \longrightarrow 2b_{1g}$ zu.

Während die gerade Kombination der "lone-pair" - Orbitale ($2a_{1g}$) durch das leere $5dz^2$ stabilisiert wird und somit eine vergleichbare Energie wie die $\pi(Cl)$ MOs hat, liegt das ungerade $2a_{2u}$ $\sigma(P)$ deutlich höher, was theoretisch durch die Mischung von $1a_{2u}$ $\pi(Cl)$ erwartet, praktisch durch die folgenden Spektrenvergleiche sowie durch MCD - und UV - Spektren anderer Komplexe (11) bestätigt wird.

Die höchsten besetzten Orbitale sind $2b_{2g}$ und $2e_g$ mit überwiegend $5d(M)$ - Eigenschaften. Beide sind π - antibindend, doch lässt sich ihre relative energetische Lage nicht von vornherein festlegen. Wäre die Metall - Ligand - Wechselwirkung allein entscheidend, müsste die energetische Reihenfolge $2b_{2g} < 2e_g$ gültig sein. Der Unterschied ist aber gering, was durch die Spektren bestätigt wird.

Die nicht besetzten Akzeptororbitale lassen sich in zwei Gruppen einteilen. In σ -antibindende mit überwiegend $5d(M)$ - Eigenschaften ($2b_{1g}$, $4a_{1g}$) sowie in nichtbindende, die vorwiegend als Linearkombinationen der energetisch tiefsten unbesetzten AOs der Ligandatome aufgefasst werden

$$(3a_{1g} = R_{s+s}, \quad 3a_{2u} = R_{s-s})$$

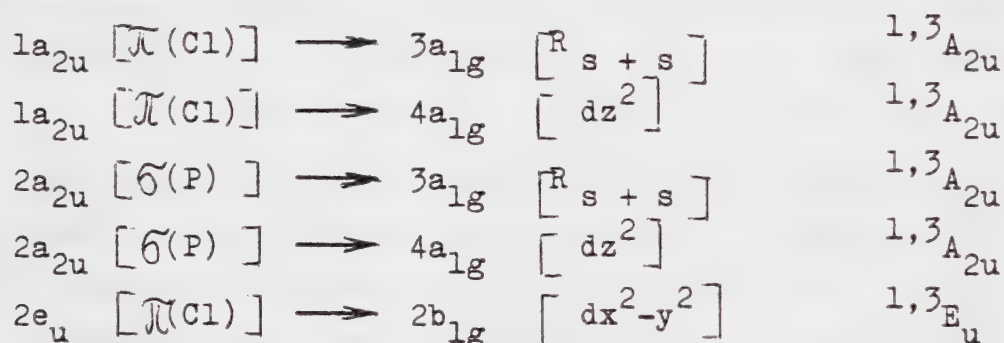
Untersuchungen im Schumann UV (12) haben ergeben, dass bei vielen tertiären Phosphinen mit aliphatischen Resten bei 49.10^3 cm^{-1} eine erste Absorption auftritt, die als Uebergang $3p^3 \longrightarrow 3p^2 4s^1$ interpretiert wird. Das Orbital R_{s+s} dürfte daher recht "tief" liegen, sicher tiefer als $4a_{1g}$, das durch $2a_{1g}$ stark gehoben wird. Mit Uebergängen des Typs $X \longrightarrow R_{s+s}$, $M \longrightarrow R_{s+s}$, $L \longrightarrow R_{s+s}$ muss daher gerechnet werden. Durch Vergleiche der Spektren wird das Auftreten eines Teils dieser Uebergänge nachgewiesen.

Schliesslich sei noch darauf hingewiesen, dass im Falle von $Ir(III)$ die leeren Orbitale von $6s(Ir)$ und $6p(Ir)$ - Charakter zu hoch liegen, um als Akzeptororbitale in Erscheinung zu treten. Rydberg - Uebergänge sind daher keine zu erwarten.

2.1.5. Diskussion der Spektren

2.1.5.1. Allgemeine Bemerkungen

Die Ir(III) - Komplexe haben im Grundzustand eine $5d^6$ - Elektronenkonfiguration. Der spektroskopische Grundzustand, $^1A_{1g}$, ist also nicht-entartet und totalsymmetrisch. Im Spezialfall der Komplexe mit der Symmetrie D_{4h} weisen nur diejenigen Elektronenübergänge ein grosses Uebergangsmoment auf, deren angeregte Zustände durch eine nach $^1A_{2u}$ oder 1E_u transformierende Funktion dargestellt werden. Dies trifft für die folgenden Uebergänge zu (rechts die Terme des angeregten Zustands):



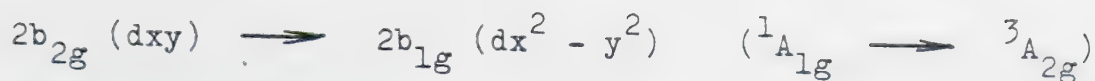
Im langwelligen Bereich der optischen Spektren können aber auch verbotene Uebergänge beobachtet werden, da sie dort durch die intensiven erlaubten nicht zugedeckt werden.

Die in folgendem vorgenommene Numerierung der Banden ist mit derjenigen in der Tabelle Ia identisch.

2.1.5.2. Spektren untersuchter Komplexe

a) Phosphinkomplexe mit aliphatischen Resten.

Diese Komplexe zeigen verschiedene Bandensysteme. Die erste Gruppe von Banden (1 - 4) weist eine sehr geringe Intensität auf, was für verbotene Uebergänge spricht. Im betreffenden Energiebereich können nur "Ligandenfeldübergänge" erwartet werden. Die beiden ersten Absorptionen sind daher auf die spinverbotenen Uebergänge $2e_g (dxz, dyz) \longrightarrow 2b_{1g} (dx^2-y^2)$ ($^1A_{1g} \longrightarrow ^3E_g$) und



zurückzuführen.

Die Intensität von $\epsilon \approx 20$ ist typisch für symmetrie- und spinverbotene Uebergänge der 5d - Uebergangsmetallkomplexe (13). Was die Energie anbelangt, so stellt man gegenüber den Chromophoren $[\text{IrCl}_6]^{3-}$, $[\text{IrBr}_6]^{3-}$, bei denen die analogen Uebergänge bei $16,2$ und $17,9 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ bzw. bei $14,9$ und $16,8 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ auftreten, eine deutliche Blauverschiebung, im Vergleich zu $[\text{Ir(en)}_3]^{3+}$ (29 und $33 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$) eine Rotverschiebung fest. Dies ist im Einklang mit der spektrochemischen Reihe (6). Die signifikanten leichten Verschiebungen dieser Banden innerhalb der betrachteten Komplexreihe dürften mehr auf die Änderungen des nephelauxetischen Effekts und der interelektronischen Wechsel-Wirkung zurückgehen als auf Änderungen des Ligandfeldes.

Die Banden 3 und 4 sind eindeutig spinerlaubte d-d-Uebergänge nach dem Akzeptororbital $2b_{1g} (dx^2 - y^2)$, also ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$ und ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_g$. Ein Uebergang nach $4a_{1g} (dz^2)$ kommt in diesem Bereich nicht in Betracht, da das Akzeptororbital sehr stark durch $2a_{1g}$ destabilisiert wird. Eine ähnliche Destabilisierung ist z.B. bei $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]^{3+}$ dafür verantwortlich, dass der kurzwelligste d-d-Uebergang erst bei $47 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ auftritt. Auch bei anderen Ir(III) - Aminokomplexen werden die kurzwelligsten d-d-Uebergänge deutlich oberhalb von $40 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ beobachtet.

Interessant ist die relativ hohe Intensität der Bande Nr. 4 bei den Komplexen mit PMe_3 , PEt_3 und PPr_3 als Liganden, die ebenso auffallend ist wie die leichte, aber eindeutige Verschiebung der Banden verglichen mit den anderen Phosphinkomplexen. Dies ist ein Hinweis dafür, dass es sich bei der Bande 4 in Wirklichkeit um 2 Uebergänge handeln muss. Dafür spricht auch, dass im sehr gut aufgelösten Spektrum des Komplexes $\text{trans} - \text{Na} [\text{IrCl}_4 (\text{P}(\text{Cyhx})_3)_2]$ noch eine Schulter bei $35,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ sichtbar ist (Absorption Nr.4'), der offensichtlich ein verbotener Uebergang zugrundeliegt. Dieser Uebergang tritt bei ganz ähnlicher Energie auf wie die Anregung ${}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g}$ ($2b_{2g} \longrightarrow 2b_{1g}$).

Da es sich nicht um einen Elektronentransfer nach $4a_{1g}$ handelt, kommt nur eine "d-Anregung" nach $3a_{1g}$ in Frage, also $2e_g(dxz, dyz) \longrightarrow 3a_{1g}(R_s + s)$.

Bei allen Phosphinkomplexen tritt bei $42 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ eine intensive Bande auf (Nr.5), die eine sehr geringe Halbwertbreite aufweist und deren Lage stark von der Art des σ -Donorliganden abhängig ist. So führt die Substitution von Cl^- -Liganden durch Amine (trans - $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{en})_2]^{3+}$) zu einer nur sehr geringen Änderung der Bandenform und -lage. Dagegen fehlt bei den Phosphitkomplexen die fragliche Bande vollständig. Aus diesen Beobachtungen muss man folgendes schliessen:

- Es liegt keine Anregung des Typs $d(M) \longrightarrow P$ vor, denn Untersuchungen von Goldkomplexen (14) zeigen, dass keine Unterschiede zwischen Phosphit- und Phosphinkomplexen im Hinblick auf diesen Uebergangstyp bestehen. Dies steht im Widerspruch zum Verhalten der fraglichen Bande in Ir(III) - Komplexen. Ausserdem zeigen eigene Untersuchungen des Komplexes $\text{K}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$, dass dort überhaupt keine Elektronenanregungen unterhalb von $50 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ stattfinden, also auch keine Uebergänge der Art $d(M) \longrightarrow L$ auftreten. Dies weist auf relativ niedrige Energie der besetzten d-Orbitale und grosse Stabilität der Rumpfelektronen hin.

- Ein Uebergang $P \longrightarrow d(M)$ kann ausgeschlossen werden, da die im Falle von trans- $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{en})_2]^{3+}$ erwartete Blauverschiebung - das stärkere "Ligandfeld" hebt die Energie der "d-Orbitale" - vollkommen ausbleibt. Daher muss die Bande Nr.5 dem Uebergang $2a_{2u}[\sigma(P)] \longrightarrow 3a_{1g}[R_s + s]$ zugeordnet werden. Untersuchungen anderer Ir(III) - Komplexe (s.unten) stützen diese Zuordnung.

- Die bei allen Cl^- -haltigen Ir(III)-Komplexen, also auch Phospin-komplexen, auftretende Schulter (Nr.6) bei $44 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ - die exakte Lage der Bande kann nur geschätzt werden - ist deutlich schwächer ($\epsilon \approx 10000$). Ihre Lage, Intensität und Verhalten - Zugabe von Aethylendiamin zu einer alkoholischen Lösung von trans - $\text{Na}[\text{IrCl}(\text{PPr}_3)_2]$ lässt im Spektrum diese Bande verschwinden - sind nur mit dem erlaubten Charge-Transfer $2e_u[\pi(\text{Cl})] \longrightarrow 2b_{1g}[dx^2 - y^2]$ vereinbar.

Dieser tritt um ca $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ früher auf als der langwelligste Charge-transfer im Chromophor IrCl_6 , was vor allem auf die grössere Energie des Donororbitals zurückzuführen ist.

- Schliesslich kann es sich bei der z.T. noch sichtbaren, sehr intensiven und scharfen Bande nur um den Uebergang

$2a_{2u} [\sigma(\text{P})] \longrightarrow 4a_{1g} [dz^2]$ handeln, da sowohl die Intensität als auch Halbwertbreite für eine σ -Anregung sprechen. Die ebenfalls zu erwartete π -Anregung

$1a_{2u} [\pi(\text{Cl})] \longrightarrow 4a_{1g} [dz^2]$ tritt bei einer höheren Energie auf und ist innerhalb des Messbereichs nicht mehr sichtbar.

b) Phosphinkomplexe mit aromatischen Resten. Zum besseren Verständnis der Elektronenstruktur von aromatischen Phosphinkomplexen

trans - Na $[\text{IrCl}_4 (\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$ und trans - $[\text{Na IrCl}_4 (\text{PPh}_3)_2]$ sind Vergleiche mit den Spektren der aromatischen Phosphine nützlich.

Alle aromatischen Phosphine zeigen eine mehr oder weniger strukturierte Bande im Bereich $38,5 - 40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Als Beispiele seien hier PMe_2Ph , PPh_3 und $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$ genannt.

Eine äthanolische Lösung von PMe_2Ph zeigt eine Bande der Intensität $\epsilon = 4850$ bei $40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, die eindeutig eine vibratorische Feinstruktur mit sehr scharfen Schultern bei 37,3, 38,2 und 39,2 $\cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ aufweist. Dieser Uebergang bleibt auch bei Zugabe von konzentrierter Salzsäure erhalten. Bei grösseren Wellenzahlen erfolgt ein steiler und stetiger Anstieg der Absorption, ohne dass eine isolierte Bande sichtbar wird.

Ähnliche optische Eigenschaften wie PMe_2Ph hat $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2$, dessen $40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ - Uebergang allerdings weniger deutlich strukturiert und intensiver ist. (Grössere Halbwertbreite, $\epsilon = 8060$).

Zugabe von H^+ verändert die Lage der Bande nicht, lässt ihre vibratorische Struktur aber deutlicher werden.

Im Falle von PPh_3 wird eine Absorption bei $38,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet, deren Intensität ($\epsilon = 11170$) und Halbwertbreite ($\Delta\tilde{\nu} = 6,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) recht gross sind. Die vibratorische Feinstruktur ist schlecht aufgelöst, was der Hauptgrund für die relativ grosse Halbwertbreite der Bande sein dürfte.

Im kurzwelligeren Bereich des Spektrums von PPh_3 erfolgt erneut ein stetiger Anstieg der Absorption, doch lässt sich bei $44,4 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ eine Schulter andeutungsweise erkennen. Ansäuern der äthanolischen Lösung führt auch bei PPh_3 zu keiner signifikanten Änderung des Spektrums.

Aus diesem optischen Verhalten der aromatischen Phosphine kann geschlossen werden, dass der $40 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ - Bande kein Uebergang mit überwiegend $\sigma(\text{P}) \longrightarrow \pi^*(\text{Ph})$ Charakter zugrundeliegen kann. Untersuchungen der Alkylphosphine zeigen nämlich, dass Uebergänge mit $\sigma(\text{P})$ als Donor sehr empfindlich auf die Zugabe von H^+ reagieren und stark blauverschoben werden. Vielmehr liegt hier der langwelligste Aromaten-Uebergang vom Typ $\pi(\text{Ph}) \longrightarrow \pi^*(\text{Ph})$ vor. Natürlich wird die Energie der π - Elektronen infolge Wechsel-Wirkung mit $\sigma(\text{P})$ - Elektronen gesenkt und der Uebergang nach π^* gegenüber Benzol entsprechend blauverschoben.

Die kurzwelligeren und intensiveren Uebergänge $\pi(\text{Ph}) \longrightarrow \sigma^*(\text{Ph})$ bzw. $\sigma(\text{P}) \longrightarrow \pi^*(\text{Ph})$ haben viele Komponenten und sind verantwortlich dafür, dass, bis auf eine Schulter, im kurzwelligen Bereich des Spektrums keine isolierte Bande mehr beobachtbar ist.

Die aromatischen Phosphinkomplexe der Symmetrie D_{4h} absorbieren bei $17,2 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon = 21$), $23,8 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon = 28$) (Banden 1,2) und bei $30 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon = 35$) und $34 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\epsilon = 114$) (Banden 3, 4) nur sehr schwach. Die Lage der Banden ist bei trans - Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{PPh}_3)_2 \right]$ und trans - Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2 \right]$ im Rahmen der zu beobachtenden Schwankungen, die z.B. auf Lösungsmittelabhängigkeiten zurückzuführen sind, praktisch identisch. Gegenüber den aliphatischen Phosphinkomplexen lässt sich eine signifikante Rotverschiebung feststellen. Diese Banden lassen sich zwanglos als spin-erlaubte und -verbotene "d-d" - Uebergänge identifizieren.

Auffällig ist die grosse Intensität der Hauptbande (Nr.6), deren Extinktionskoeffizient 20820 (PMe_2Ph - Komplex) bzw. 24200 (PPh_3 - Komplex) beträgt. Diese Hauptbande enthält, wie bei besser aufgelösten Spektren in polaren Lösungsmitteln wie EtOH gut zu sehen ist, bei $37 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ eine scharfe Schulter ($\epsilon \approx 1600$), die mit der ersten Schulter bei PMe_2Ph zu vergleichen ist. Die Hauptbande tritt bei beiden Komplexen praktisch an der gleichen Stelle :

$39 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beim PMe_2Ph - Komplex, $39,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beim PPh_3 - Komplex.

In allen verwendeten Lösungsmitteln (CH_2Cl_2 , MeOH, EtOH, Cyclohexan / CH_2Cl_2 1 : 1) wird, wenn auch verschieden deutlich, in Form der bereits erwähnten scharfen Schulter offensichtlich ein Teil der von einer intensiveren Bande zugedeckten Aromatenabsorption beobachtet. Bei der intensiveren Absorption muss es sich in Analogie zu den nicht-aromatischen Phosphinkomplexen um den Uebergang $2a_{2u} [\bar{\sigma}(\text{P})] \longrightarrow 3a_{1g} [\bar{R}_s + s]$ handeln. Dieser ist gegenüber den anderen Phosphinkomplexen um $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ rotverschoben. Diese Verschiebung steht im Einklang mit photoelektron - spektroskopischen Untersuchungen der vertikalen Ionisierungspotentiale von Phosphinen, die für die Lone-pair-Anregung folgende Werte liefern:

$$\text{PEt}_3 : \text{IE}_p = 8,40 \text{ eV} \quad (15)$$

$$\text{PPh}_3 : \text{IE}_p = 7,80 \text{ eV} \quad (16)$$

Ausserdem zeigen Rechnungen, dass der s-Charakter des bindenden Phosphororbitals mit 0,18 deutlich grösser ist bei aromatischen Phosphinen als bei aliphatischen Phosphinen, wo dieser nur 0,13 beträgt (17).

Zieht man die Intensität der zugedeckten Aromatenbande ab, stellt sich heraus, dass die Lone-pair-Anregung bei aromatischen Phosphinkomplexen mit einem Extinktionskoeffizienten von ca 12000 schwächer ist als bei den aliphatischen Phosphinkomplexen, wo ein durchschnittlicher Extinktionskoeffizient von 18000 gefunden wird. Dies ist verständlich, denn die räumliche Ausdehnung der Lone-pair-Orbitale ist infolge höheren s - Charakters (vgl. oben) sowie vor allem infolge Konjugation mit den aromatischen π -Systemen reduziert. Dies hat eine schlechtere Ueberlappung und somit ein geringeres Ueberlappungsintegral zur Folge.

c) Phosphitkomplexe

Bei allen Phosphitkomplexen stellt man fest, dass die d - d -Uebergänge bei höheren Wellenzahlen als bei den entsprechenden Phosphinkomplexen auftreten, nämlich bei $21 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und $26,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Banden 1 und 2) und bei $30,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $35,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Banden 3 und 4).

Im Gegensatz zu den Phosphinkomplexen tritt die intensive Bande Nr.5 überhaupt nicht auf. Schliesslich absorbieren die Phosphitkomplexe bei $45,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ mittelstark. Die Intensität der Bande Nr.6 ($\xi = 8000 - 9000$) ist vergleichbar mit derjenigen der Banden Nr.6 bei Phosphinkomplexen, die dort allerdings wegen der Nähe der intensiven Absorption Nr.5 intensiver erscheinen. Das Verschwinden des intensiven Uebergangs kann nur als Folge einer Energieerniedrigung des Donororbitals $2a_{2u} [\bar{\sigma}(\text{P})]$ interpretiert werden. Die grössere Stabilität dieser ungeraden Kombination der Lone-pair-Orbitale wird auch durch die deutlich höhere vertikale Ionisierungsenergie bestätigt

$$\text{PEt}_3 : \text{IE}_p = 8,40\text{eV} \quad (15)$$

$$\text{P(OMe)}_3 : \text{IE}_p = 11,35\text{eV} \quad (15)$$

Der Uebergang $2a_{2u} [\bar{\sigma}(\text{P})] \longrightarrow 3a_{1g} [\text{R}_s + \text{s}]$ wird folglich so stark verschoben, dass er im Falle von $\text{trans} - \text{Na} [\text{IrCl}_4(\text{CYPO})_2]$ erst bei $50,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Bande Nr.7, $\xi = 14085$) beobachtet wird und bei den anderen Phosphitkomplexen (mit P(OMe)_3 , P(OEt)_3) überhaupt nicht. Der Unterschied in den optischen Eigenschaften ist darauf zurückzuführen, dass im CYPO - Liganden das Lone-pair-Orbital eine etwas höhere Energie als das von Trimethyl - und Triäthylphosphit aufweist, was sich auch in den Ionisierungsenergien zeigt :

$$\text{CYPO} : \text{IE}_p = 10,60\text{eV} \quad (15)$$

Die Lage der Bande Nr.6 ist gegenüber den Phosphinkomplexen leicht blauverschoben. was in einen Zusammenhang mit dem etwas stärkeren "Ligandenfeld" und der Hebung des Akzeptororbitals gebracht werden muss. Im übrigen beweist die praktisch unveränderte Lage und Intensität der Bande Nr.6, dass ihr nur der Uebergang

$$2e_u [\pi(\text{Cl})] \longrightarrow 2b_{1g} [\text{dx}^2 - \text{y}^2]$$

zugrundegelegt werden kann. Denn sowohl das Donor- als auch das Akzeptororbital sind direkt nicht von den $\bar{\sigma}$ -Donorliganden abhängig.

2.1.6. Elektronenstruktur der besprochenen Komplexe

Aus der vorgeschlagenen Indizierung der Spektren lassen sich folgende Aussagen machen :

- Ein Vergleich der relativen Energien der LF-Terme 1E_g und ${}^1A_{2g}$ zeigt, dass die 5d-Orbitale von Ir(III) ziemlich stark aufgespalten sind. Diese Aufspaltung beträgt minimal $30 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ und ist somit in der Größenordnung vergleichbar mit der Aufspaltung der d-Orbitale in Au(III) - Komplexen und Pt(IV) - Komplexen.

Die d-Orbitale sind also im Falle von Ir(III) stark an der Bindung beteiligt.

Aus dem Energieunterschied der Terme ${}^1A_{2g}$ und 1E_g , der im Falle der Phosphinkomplexe $6,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, lassen sich die Werte für die Parameter $\Delta_{\text{Komplex}} = 10Dq_{\text{Komplex}}$, Dt sowie die Grösse der Elektronen-Wechsel-Wirkung abschätzen. Dabei ist Dt ein empirischer Parameter, der sich durch die Radialintegrale χ_1^i ausdrücken lässt (18), (19), und den Einfluss der tetragonalen Symmetrierniedrigung auf die Energie der d-d -Uebergänge relativ zur oktaedrischen Symmetrie ausdrückt.

Für die Energien der langwelligsten Ligandenfeldübergänge im tetragonal verzerrten System der Symmetrie D_4 gilt:

$$\begin{aligned} E \left[{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1A_{2g} \right] &= 10Dq_{\text{Komplex}} - C \\ E \left[{}^1A_{1g} \longrightarrow {}^1E_g \right] &= 10Dq_{\text{Komplex}} - C - \frac{35}{4} Dt \end{aligned}$$

Daraus erhält man im Falle der Phosphinkomplexe - die Energiedifferenz $6,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ist nur vom Dt - Parameter, nicht aber vom Racah - Parameter C abhängig - den Wert 743 cm^{-1} für Dt.

Andererseits lässt sich Dt im Falle der Komplexe vom Typ trans - MX_4L_2 ausdrücken mit den Ligandenfeldparametern Dq^X und Dq^L ($X = \text{Cl}^-$, $L = \text{Phosphin}$). Durch Umwandlung von an vielen Stellen publizierten Beziehungen (20), (21) lässt sich die folgende Beziehung ableiten:

$$Dt = \frac{4}{7} (Dq^L - Dq^X)$$

Der Wert des Parameters Dq^X ist aus dem Spektrum des Komplexes $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ berechnet worden, er beträgt 2500 cm^{-1} (22). Daraus

erhält man für Dq^L den Wert 3800 cm^{-1} . D.h. ein hypothetischer Komplex $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_6]^{3+}$ hätte einen Ligandenfeldaufspaltungsparameter $\Delta = 10Dq^L$ des Betrags $38 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, was nicht unvernünftig ist. Man findet nämlich bei Aminkomplexen von Ir(III) Δ - Parameter von ca $40 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Die Phosphinkomplexe des Typs $\text{trans} - \text{IrX}_4\text{P}_2$ sollten daher einen $10Dq$ - Wert von
$$\frac{2.38000 + 4.25000}{6} \text{ cm}^{-1} = 29,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$
 haben.

Dieser Wert stellt zwar nur eine grobe Näherung dar, er zeigt aber deutlich, dass die Energie der langwelligeren "d - d" - Uebergänge recht gut der zu erwartenden d - Orbitalaufspaltung entspricht. Dies ist ein Hinweis darauf, dass die Elektronen-Wechselwirkung gering und ihre Unterschiede bei der Energetik der Elektronenübergänge deshalb eine vernachlässigbare Rolle spielen. Tatsächlich findet man bei einigen der bisher untersuchten Ir(III) - Komplexe sehr kleine Werte für B - Parameter: $[\text{IrCl}_6]^{3-}$: $B = 300 \text{ cm}^{-1}$ (22), Ir dsep_3 : $B = 135 \text{ cm}^{-1}$ (23).

Schliesslich weisen die bereits zitierten ^{31}P - NMR - Untersuchungen von Phosphinkomplexen

- starke Verschiebung der Absorptionen beim Vergleich der freien und der gebundenen Phosphine - auf starke Verzerrungen der an Komplexbildung beteiligten Orbitale und einen grossen nephelauxetischen Effekt hin.

- Die höchsten besetzten Orbitale sind in den besprochenen Komplexen $2b_{2g}$ und $2e_g$ mit überwiegend d - Charakter. Dabei liegt je nach Komplex $2e_g$ um $4 - 6,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ höher als $2b_{2g}$.

- Die energetisch tiefsten unbesetzten MOs sind $2b_{1g}$ mit überwiegend d - Charakter sowie das aus den 4s - Orbitalen des Phosphors gebildete $3a_{1g}$ ($R_s + s$). Dieses Orbital liegt nur um ca $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ höher als $2b_{1g}$. Das stark σ -antibindende leere "dz² - Orbital" $4a_{1g}$ liegt um $8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ höher als $3a_{1g}$.

Tabelle IIIa : Termenergien der aliphatischen Phosphinkomplexe
trans - IrCl_4P_2 (Daten und Bandennummern
entsprechen der Tabelle Ia)

Terme	Konfiguration	Bandennummer	Termenergie in 10^3cm^{-1}
$^1\text{A}_{1g}$	$(2b_{2g})^2 (2e_g)^4$	--	--
$^1\text{E}_g$	$(2b_{2g})^2 (2e_g)^3 (2b_{1g})^1$	3	28,1
$^1\text{A}_{2g}$	$(2b_{2g})^1 (2e_g)^4 (2b_{1g})^1$	4	34,7
$^1\text{A}_{2u}$	$(2a_{2u})^1 (2b_{2g})^2$ $(2e_g)^4 (3a_{1g})^1$	5	41,6
$^1\text{E}_u$	$(2e_u)^3 (2a_{2u})^2$ $(2b_{2g})^2 (2e_g)^4$		
	$(2b_{1g})^1$	6	44,2
$^1\text{A}_{2u}$	$(2a_{2u})^1 (2b_{2g})^2$ $(2e_g)^4 (4a_{1g})^1$	7	51,2

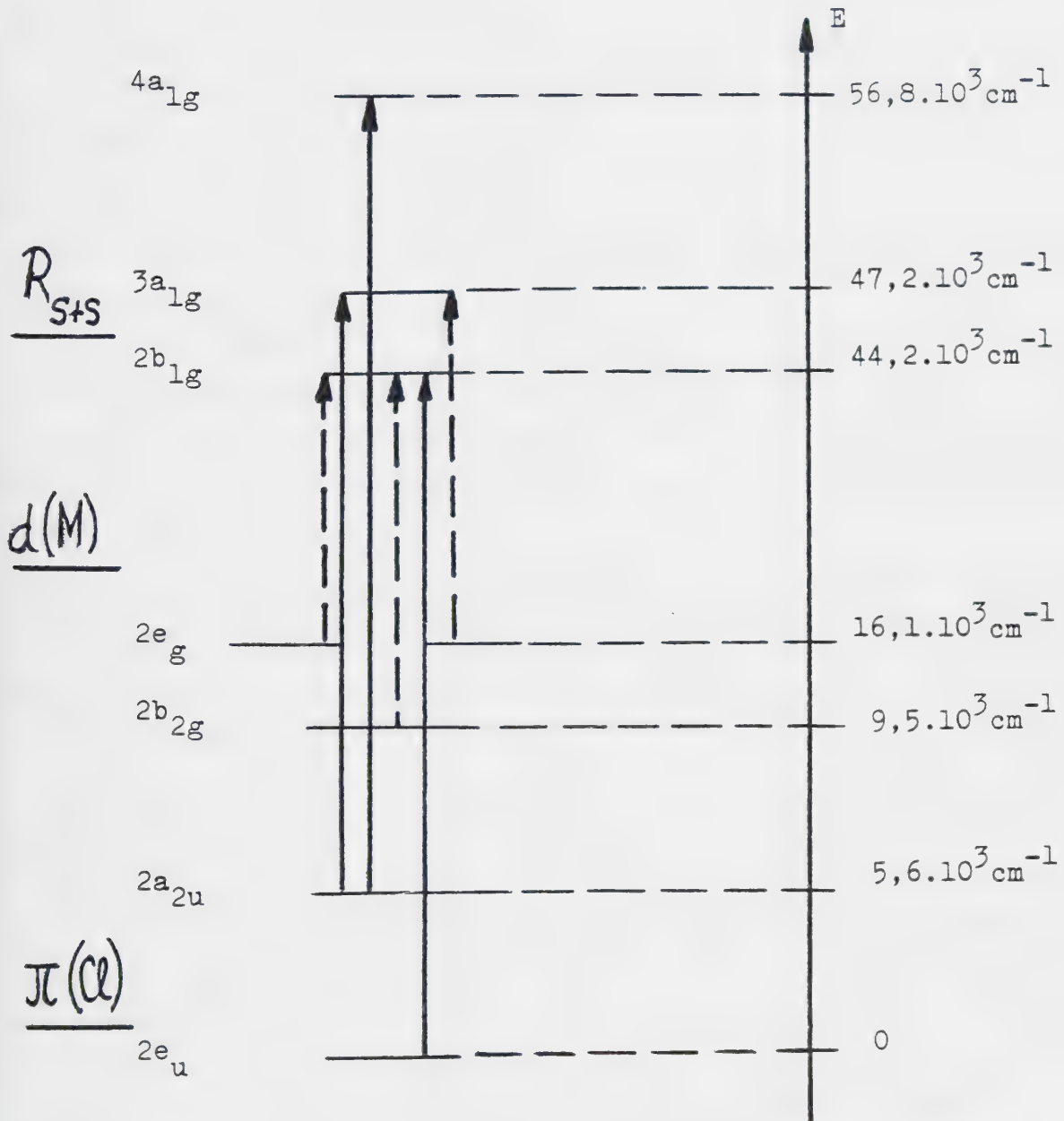
Hinweis: Es sind die Werte für trans - Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ angegeben.
Bei der Konfiguration sind nur die obersten besetzten Orbitale berücksichtigt worden.

Tabelle IIIb : Termenergien der Phosphit-Chromophore
trans - IrCl₄P₂ (Daten und Bandennummern
sind der Tabelle Ia entnommen)

Terme	Konfiguration	Bandennummer	Termenergie in 10 ³ cm ⁻¹
¹ A _{1g}	(2b _{2g}) ² (2e _g) ⁴	--	--
¹ E _g	(2b _{2g}) ² (2e _g) ³ (2b _{1g}) ¹	3	30,3
¹ A _{2g}	(2b _{2g}) ¹ (2e _g) ⁴ (2b _{1g}) ¹	4	35,7
¹ E _u	(2e _u) ³ (2b _{2g}) ² (2e _g) ⁴ (2b _{1g}) ¹	6	45,2

Hinweis: Es sind die Werte für trans-Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{P}(\text{OMe})_3)_2 \right]$
angegeben.

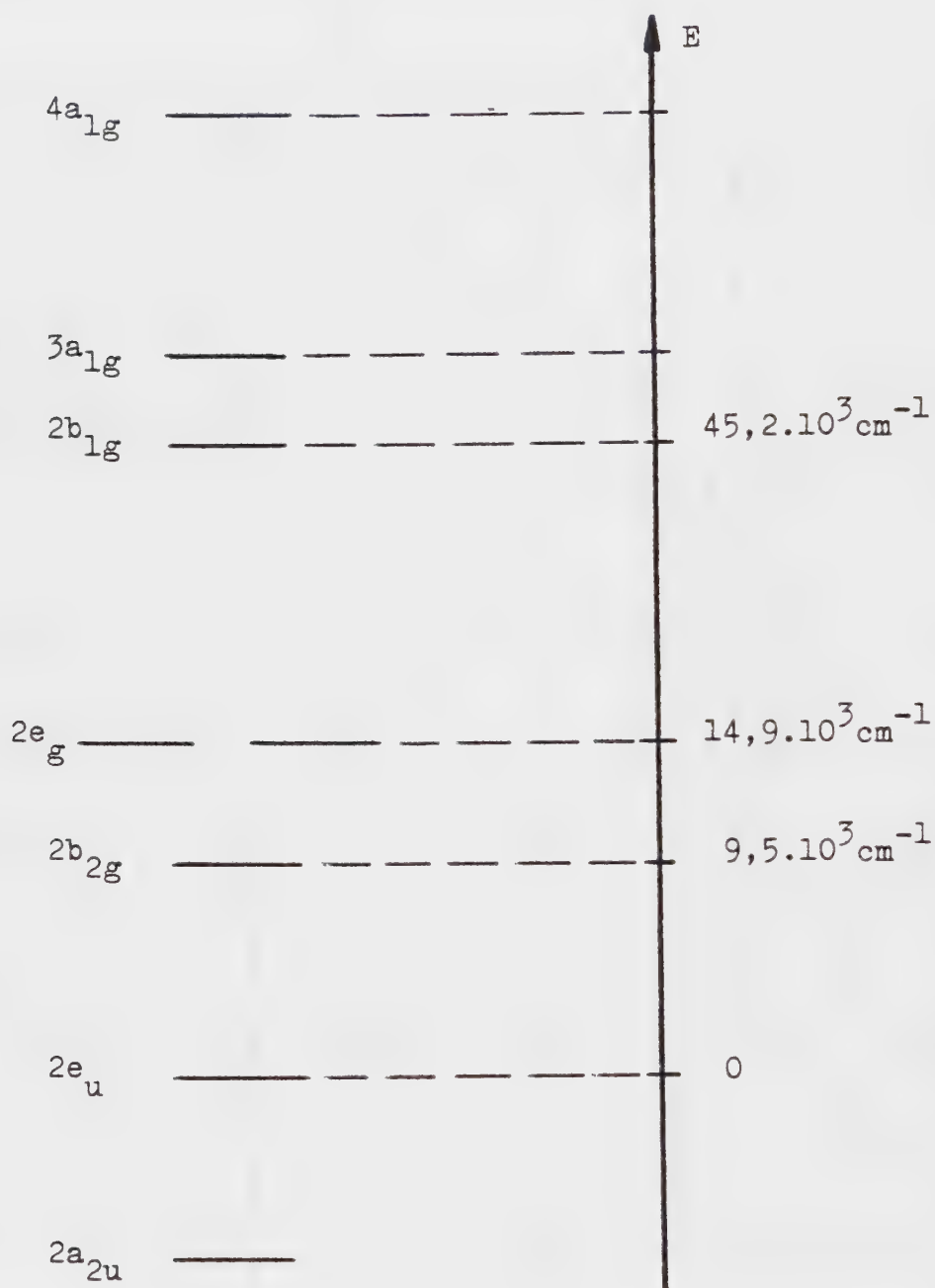
Fig. Energieniveau - Schema für Phosphinkomplexe
trans - K $\left[\text{IrCl}_4\text{P}_2 \right]$



Hinweis: Es sind die relativen Energieniveaus bei Vernachlässigung der Elektronen-Wechselwirkungsdifferenzen angegeben. ($1\text{eV} = 8,06 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$).
Die Daten beziehen sich auf die aliphatischen Phosphinkomplexe.

Fig.

Energieniveau - Schema für Phosphitkomplexe
trans - K $[\text{IrCl}_4\text{P}_2]$



Hinweis: Die Daten beziehen sich auf die einfachen
Phosphitkomplexe mit Trimethyl -und Triäthyl-
phosphit als Liganden.

2.2. Bromokomplexe des Typs $\text{trans} - \left[\text{K} \right] \left[\text{IrBr}_4 \text{P}_2 \right]$

2.2.1. Allgemeines

Um die im Falle der Chloro-Phosphinkomplexe angegebene Interpretation der UV - Spektren und die nachfolgend zur Elektronenstruktur gemachten Aussagen zu prüfen, sind auch Chromophore des Typs



hergestellt und vermessen worden.

(S = Alkylsulfid, N = Alkylamin)

Dabei sind Bromo - Phosphinkomplexe mit folgenden Liganden untersucht worden:



Bromokomplexe mit grösseren Phosphinen, wie z.B. $\text{P}(\text{Cyhx})_3$, sowie solche mit Phosphiten sind kaum kristallin und chemisch rein zu erhalten. Von diesen Komplexen konnten daher nur qualitative Spektren aufgenommen werden.

Ein Teil der im folgenden besprochenen Chromophore ist in der Literatur bisher vor allem aus präparativer Sicht untersucht worden. (5) Eine eingehende Untersuchung der UV - Spektren und entsprechende Interpretationsvorschläge fehlen jedoch.

Die Spektren der Chromophore $\text{trans} - \text{IrBr}_4 \text{P}_2$ sind theoretisch deshalb interessant, weil sie, verglichen mit den im Kapitel 2.1. besprochenen Systemen, π - Donorligandorbitale mit höherer Energie enthalten, wodurch eine Rotverschiebung der als $\pi(\text{X}) \longrightarrow \text{d}(\text{M})$ indizierten Uebergänge zwingend wird. Damit ist eine Basis zur Ueberprüfung der erfolgten Indizierung der Absorptionsbanden gegeben. Daneben kann die Energiedifferenz $\Delta E = E \left[\pi(\text{Br}) \right] - E \left[\pi(\text{Cl}) \right]$ ermittelt sowie die Intensität der Wechselwirkung zwischen den MOs

$a_{2u} \left[\pi(\text{Br}) \right]$ und $a_{2u} \left[\sigma(\text{P}) \right]$ abgeschätzt werden.

2.2.2. Chemisches Verhalten der untersuchten Komplexe

Alle untersuchten Bromokomplexe sind bei Zimmertemperatur während Tagen stabil, an der Luft kaum hygroskopisch. Der Schmelz - bzw. Zersetzungspunkt liegt zwischen 182°C ($\text{P}^{\text{n}}\text{Bu}_3$ - Komplex) und 242°C (PEt_3 Komplex). Die Labilität der Verbindungen ist in einigen Lösungsmitteln wie z.B. Methanol, Aethanol und Chloroform grösser, eine leichte Erwärmung führt bereits nach 5 Stunden zur Bildung eines dunkelgrauen Niederschlags. Bei diesem handelt es sich offensichtlich um Ir - Metall. Es ist deshalb notwendig, die Spektren von frischen Lösungen aufzunehmen.

Verglichen mit den Chloro - Phosphinkomplexen sind die Bromokomplexe schwerer löslich. Gut löslich sind sie in EtOH, CH_2Cl_2 , Chloroform, Acetonitril und Dioxan. Das Auftreten von Brückenkomplexen oder assoziativen Systemen wird nicht beobachtet.

Während in H_2O eine rasche Zersetzung eintritt, wird im Gegensatz zu den Chlorokomplexen keine Substitution durch Acetonitril beobachtet.

2.2.3. Spektrophotometrische Daten

In der folgenden Tabelle wurde eine Spektrenauswahl der untersuchten Bromokomplexe sowie der in den Kapiteln 2.3. und 2.4. besprochenen Chromophore $\text{trans} - \text{IrP}_2\text{N}_4$, $\text{trans} - \text{IrP}_2\text{S}_4$ und IrS_6 zusammengestellt. Die Angaben entsprechen denen in der Tabelle Ia.

Tabelle IV (Bandenlagen und -stärken)

Komplex alle trans -	Banden						
Na $[\text{IrBr}_4(\text{PEt}_3)_2]$ in EtOH (80K)	22,2 (24)	26,67 (98)	31,25 (142)	34,5 (255)	37,5 ^s (500)	39,7 (1 600)	41,7 ^s (8250) 46,5 (21350)
Na $[\text{IrBr}_4(\text{PPr}_3)_2]$ in Acetonitril	22,4 (18)	26,8 (106)	31,8 (160)	34,7 (240)	--	40 (11050)	-- 46,6 (20840)
Na $[\text{IrBr}_4(\text{PPr}_3)_2]$ in EtOH (80K)	22,1 (21)	26,7 (90)	31,4 (148)	34,6 (250)	37,8 ^s (470)	39,7 (10820)	41,6 ^s (8050) 46,4 (21020)
$(\text{NH}_4)_3 \text{Ir}(\text{S}_5)_3$ in H ₂ O	24,1 (13)	28,2 (48)	47,6 (28200)				
$[\text{Ir}(\text{DTH})_3](\text{SbF}_6)_3$ in H ₂ O	24,2 (20)	28,4 (52)	47,8 (29400)				
$[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{DTH})_2]\text{Cl}_3$ in Acetonitril	25 (18)	28,2 (33)	37 ^s (856)	41 (14500)	44,6 (15950)	51,5 (27800)	
$[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3$ in EtOH (80K)	29,4 (20)	33,9 (84)	36,8 (480)	41 (14200)			
$[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3$ in H ₂ O/EtOH(1:3)	29,3 (25)	33,8 (78)	36,9 (425)	40,8 (13800)			
Bandennummern	I	II	III	IV	V	VI	VII VIII

2.2.4. Diskussion der Spektren

Vergleicht man die Spektren der Chromophore trans - IrBr_4P_2 mit den entsprechenden Spektren der Verbindungen trans - IrCl_4P_2 , stellt man zwei wesentliche Unterschiede fest:

Die Spektren der Bromo-Chromophore zeigen mehr Absorptionen und die intensiveren von ihnen treten gegenüber den Chlorokomplexen bei einer kleineren Energie auf.

Während die ersten drei Uebergänge sowohl der Intensität als auch der Lage nach eindeutig den symmetrieverbotenen d - d - Uebergängen, wie sie bereits von den Chloro-Chromophoren bekannt sind, zugeordnet werden können, handelt es sich bei den Banden IV und V um verbotene Uebergänge anderen Typs. Im einzelnen ergibt der Vergleich der Intensitäten, dass die Bande I der kurzwelligeren der beiden spinverbotenen Anregungen, nämlich $^1\text{A}_{1g} \longrightarrow ^3\text{E}_g$, die Banden II und III den beiden spinnerlaubten Anregungen $^1\text{A}_{1g} \longrightarrow ^1\text{E}_g$ und $^1\text{A}_{1g} \longrightarrow ^1\text{A}_{2g}$ entsprechen.

Die Intensität der Uebergänge I - III ist grösser als bei den Chlorokomplexen, was im Einklang mit den bei Halogenidkomplexen anderer Zentralteilchensysteme gemachten Beobachtungen steht. Ausserdem liegt bei den Bromokomplexen eine Rotverschiebung um $2,5 - 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ vor, was vor allem auf die geringere d-Aufspaltung zurückzuführen ist: Br^- ist ein schwächerer Ligand als Cl^- .

Der bei den bereits diskutierten Chloro-Chromophoren auftretende Uebergang $2e_g (dxz, dyz) \longrightarrow 3a_{1g} (R_s + s)$ muss auch bei Substitution des Cl^- durch Br^- erhalten bleiben. Da sich die relative Energie des Akzeptororbitals bei Halogenidaustausch kaum verändert und auch die Destabilisierung des Donororbitals vor allem durch $3p(\text{P})$ des Phosphinliganden bestimmt wird, ist die Zuordnung der Bande IV zu diesem Uebergang naheliegend.

Die letzte schwache Absorption, die als Schulter bei $37,5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ beobachtet wird, wird nur bei Bromo-Chromophoren angetroffen und muss deshalb einem der verbotenen $\pi(\text{Br}) \longrightarrow d(\text{M})$ - Uebergänge zugeschrieben werden. Als Donor-Orbitale kommen am ehesten

$1a_{2g} [\pi(\text{Br})]$, als Akzeptororbital das tiefste leere Orbital $2b_{1g} (dx^2 - y^2)$ in Frage. Da bei den Chloro-Chromophoren das analoge Donororbital tiefer liegt, ist dort die entsprechende Bande bei höheren Wellenzahlen zu erwarten, wobei sie aber von viel intensiveren Banden zugedeckt wird.

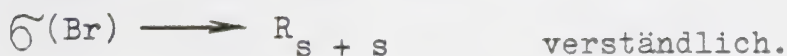
Der zweite Teil des Spektrums zeigt eine Struktur, wie sie bereits bei den Chloro-Chromophoren angetroffen wird, doch sind auch Unterschiede festzustellen:

Der Uebergang Nr. VI ist vergleichbar mit dem bei $41,1 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ auftretenden Uebergang $2a_{2u} [\pi(\text{Cl})] \longrightarrow 3a_{1g}$ des Chlorokomplexes, allerdings ist er gegenüber diesem schwächer und um $1,4 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ nach kleineren Wellenzahlen verschoben. Dies ist auf den deutlich stärkeren π -Charakter des Donororbitals $2a_{2u}$ zurückzuführen. In unserem Fall ist, wie der Extinktionskoeffizient von etwas weniger als 10000 zeigt, der π -Charakter sogar dominierend. Der Uebergang ist vom Verhalten her $a_{2u} [\pi(\text{Br}) + \sigma(\text{P})] \longrightarrow 3a_{1g} (R_s + s)$.

Wie bei den Chlorokomplexen wird auch bei Bromokomplexen die erste intensive Bande von einer Schulter (Bande Nr. VII) begleitet, die von der Intensität her nur den Charakter eines Normal - ETs des Typs $2e_u [\pi(\text{Br})] \longrightarrow 2b_{1g}$ besitzen kann. Die verglichen mit den Chlorokomplexen vorhandene Rotverschiebung um $2,7 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ist in der Größenordnung vergleichbar mit der bei d - d - Uebergängen festgestellten Verschiebung.

Bei der sehr intensiven Absorption Nr. VIII muss es sich um einen Uebergang handeln, bei dem die beteiligten Orbitale σ -Charakter haben müssen. In diesem Bereich kommt als Donororbital nur das durch die Mischung mit $2a_{2u} [\pi(\text{Br})]$ stabilisierte $1a_{2u} [\sigma(\text{P})]$ in Frage. Als Akzeptororbital fungiert das relativ niedrig gelegene totalsymmetrische $3a_{1g} (R_s + s)$.

Die hohe Intensität dieses Uebergangs erstaunt in Anbetracht der Tatsache, dass ein starker π -Charakter vorliegt. Sie wird aber durch die Nähe anderer am Rande des Messbereichs auftretenden Uebergangs des Typs



2.2.5. Folgerungen

Aus der erfolgten Indizierung der Spektren lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

- Die Aufspaltung der Donor- und Akzeptororbitale mit überwiegend δ -Charakter ist bei Bromokomplexen um $2 - 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ kleiner als bei den Chlorokomplexen.
- $a_{2u} \left[\tilde{\pi}(\text{Br}) \right]$ hat eine höhere Energie als $a_{2u} \left[\tilde{\sigma}(\text{P}) \right]$ und es tritt eine sehr intensive Mischung dieser beiden MOs auf. Bei den Chlorokomplexen ist die energetische Reihenfolge umgekehrt.
- $2e_u \left[\tilde{\pi}(\text{Br}) \right]$ hat eine um ca. $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ höhere relative Energie als $2e_u \left[\tilde{\pi}(\text{Cl}) \right]$

2.3. Spektren der Chromophore IrS_6 , trans - IrP_2S_4

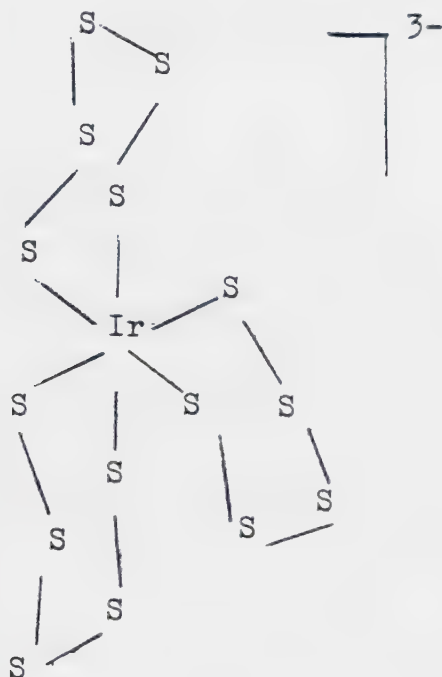
2.3.1. Allgemeines zu den Chromophoren und ihrer Elektronenstruktur

Um die bisher vorgeschlagene Interpretation zu prüfen und auch wegen des präparativen Interesses an diesen Systemen wurden einige Ir(III) - Komplexe mit Schwefelliganden hergestellt. Im Gegensatz zu den Halogenidliganden, die pro Ligatoratom an einer Orbital-linearkombination mit $\tilde{\sigma}$ -Charakter und zwei Orbitallinearkombinationen mit $\tilde{\pi}$ -Charakter beteiligt sind, können Schwefelliganden mit ihren AOs pro Ligatoratom in bezug auf die xy-Ebene nur an einer $\tilde{\sigma}$ - und einer $\tilde{\pi}$ - Orbitallinearkombination beteiligt sein. Daher treten bei den hier angeführten Chromophoren nur vertikale MOs mit $\tilde{\pi}$ - Bindungscharakter auf. Diese stehen aber nicht parallel zur Hauptsymmetrieachse und können daher in beträchtlichem Masse mit horizontalen MOs mit $\tilde{\sigma}$ - Bindungscharakter mischen.

2.3.2. Spektren von IrS_6

Komplexe des Typs IrS_6 lassen sich auf zwei verschiedenen Wegen herstellen: Durch Einwirkung von 2,5 - Dithiahexan auf Na_3IrCl_6 oder - und das ist der präparativ interessantere Weg - Aus $(\text{NH}_4)_2\text{S}_5$ und $(\text{NH}_4)_3\text{IrCl}_6$ in Analogie zur bei Pt-Komplexen angewandten Methode von M.Schmidt und G.G.Hoffmann (24) (vgl.präparativer Teil). Der Chromophor $[\text{Ir}(\text{S}_5)_3]^{3-}$ hat dabei die Struktur:

Fig.:



Während der Dithiahexankomplex trans - $[\text{Ir}(\text{DTH})_3]\text{Cl}_3$ relativ labil ist und sich beim Erwärmen zu zersetzen beginnt, bleibt der Komplex $(\text{NH}_4)_3\text{Ir}(\text{S}_5)_3$ auch in warmen Lösungen erhalten.

Dem ionischen Charakter entsprechend sind alle Komplexe IrS_6 nur in H_2O gut löslich und schwer löslich in Methanol und Dioxan.

Die Spektren der Chromophore IrS_6 bestehen aus zwei grundsätzlich verschiedenen Bandensystemen:

Die zwei schwachen Absorptionen bei 24 und $28 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ (Banden I und II) können nur spinerlaubte d - d - Uebergänge sein. Interessant ist, dass diese d - d - Uebergänge fast an der gleichen Stelle auftreten wie bei $[\text{IrCl}_6]^{3-}$. Es liegt nur eine leichte Blauverschiebung vor ($0,6 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$).

Bei $47,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (Bande III) erfolgt ein intensiver Uebergang, offensichtlich von einem π -Donororbital zu einem σ -antibindenden Orbital mit überwiegend Zentralteilcheneigenschaften. Als π -Donor kommt nur $2t_{1u}$ $[\pi(S)]$ in Frage, denn die hohe Intensität des Uebergangs (28500) weist auf einen partiellen σ -Charakter des Donororbitals hin. Von den beiden in Frage kommenden Donororbitalen kann aber nur $2t_{1u}$ mit $1t_{1u}$ $[\sigma(S)]$ mischen. Daher ist die dritte Bande dem Uebergang $2t_{1u} [\pi(S)] \longrightarrow e_g (\sigma^*)$ zuzuordnen. Der analoge Uebergang beim Komplex $[\text{IrCl}_6]^{3-}$ ist blauverschoben und etwas schwächer, was auf die fehlende Hebung von $2t_{1u} [\pi(S)]$ durch $1t_{1u} [\sigma(S)]$ zurückzuführen ist.

2.3.3. Spektrum von trans - $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{DTH})_2] (\text{ClO}_4)_3$

Die spektroskopische Untersuchung von Komplexen dieses Typs ist vor allem im Hinblick auf die Indizierung der $41 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ - Bande bei den Chromophoren trans - IrX_4P_2 interessant. Bekanntlich wurde diese quasi als ein "phosphininterner" Uebergang angesehen. Eine Substitution von X^- durch S (S = 2,5-Dithiahexan, DTH) sollte daher die Lage dieser so interpretierten Bande nicht wesentlich beeinflussen.

Vergleicht man die Spektren von trans - IrX_4P_2 und trans - IrP_2S_4 miteinander, stellt man im wesentlichen eine Uebereinstimmung fest: Zwei schwachen Banden bei 25 und $28,2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ (gegenüber den entsprechenden Banden 2 und 3 bei trans - IrCl_4P_2 liegt in Folge des stärkeren Ligandenfelds eine Blauverschiebung von $0,8 - 1 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ vor) folgt in weiterer Analogie eine etwas stärkere Schulter bei $37 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, die ebenfalls bei etwas höheren Wellenzahlen auftritt. Es sind d - d - Uebergänge.

Die erste intensive Bande (IV) des Chromophors trans - IrP_2S_4 tritt dagegen praktisch an der gleichen Stelle auf wie beim Chromophor trans - IrCl_4P_2 , was die vorgenommene Indizierung eindeutig stützt. Auch ihre Intensität ($\epsilon = 14500$) ist vergleichbar.

Hingegen weist die bei $44,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auftretende Bande (V) (Tab.IV) beim Dithiahexankomplex eine signifikant höhere Intensität auf als die analoge Bande 6 (Schulter) beim Chlorokomplex (Tab.Ia). Darin

kommt der partielle σ -Charakter des π -Donororbitals beim Schwefelliganden zum Ausdruck ($2e_u$ $\left[\pi(S)\right]$ kann mit $1e_u$ $\left[\sigma(S)\right]$ mischen).

Auch die letzte Absorption (VI) muss in vollständiger Analogie zu den Chlorokomplexen aus ein $2a_{2u}$ $\left[\sigma(P)\right] \longrightarrow 4a_{1g}$ $\left[dz^2\right]$ -Uebergang interpretiert werden. Eine $\sigma(S)$ -Anregung kommt genau so wenig in Frage wie eine $\sigma(Cl)$ -Anregung. (Wie die Spektren zeigen, sind die optischen Elektronegativitäten von S und Cl praktisch gleich!) Schliesslich führt die Mischung zwischen $\pi(S)$ und $\sigma(S)$ zu einer Stabilisierung von $\sigma(S)$, was das Auftreten einer $\sigma(S)$ -Anregung zusätzlich ausschliesst.

2.4. Spektren von trans - IrP_2N_4

2.4.1. Allgemeines zur Elektronenstruktur

Die Substitution aller Halogenidliganden durch Amine verändert die Elektronenstruktur stark. Viele bisher möglichen Uebergänge können nicht mehr stattfinden, da keine MOs mit π -Bindungseigenschaften vorhanden sind. Die Analyse der Elektronenspektren der Chromophore lässt daher ein genaues Studium aller σ -Anregungen zu. Aus dem Verschwinden gewisser Banden können zusätzlich Rückschlüsse auf das Vorhandensein von π -Anregungen in anderen Chromophoren gezogen werden.

2.4.2. Diskussion des Spektrums von trans - $\left[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{en})_2\right](\text{ClO}_4)_3$

Das Spektrum des Äthyldiaminokomplexes zeichnet sich durch seine Einfachheit aus. Neben schwachen Banden, die gegenüber den Chlorokomplexen um durchschnittlich $5 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ blauverschoben sind und eindeutig den verbotenen $d-d$ -Uebergängen (Banden I, II) bzw. dem Uebergang $2e_g$ (dxz, dyz) $\longrightarrow 3a_{1g}$ ($R_s + s$) (Bande III) zugeordnet werden können, tritt nur eine intensive Bande auf, deren Lage und Intensität gegenüber trans - IrCl_4P_2 oder trans - IrP_2S_4 kaum Änderung erfahren hat.

Die $44 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ - Schulter dagegen tritt nicht mehr auf. Dies bestätigt

die bisherige Annahme, dass dieser Schulter eine π -Anregung zugrundeliegt. ($2e_u \left[\pi(X) \right] \longrightarrow 2b_{1g}$)

Hingegen muss die unverändert auftretende Absorption bei $41 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ eine Anregung des oben vorgeschlagenen Typs sein ($2a_{2u} \longrightarrow 3a_{1g}$), denn eine andere σ -Anregung, wie z.B. $2a_{2u} \left[\sigma(P) \right] \longrightarrow 4a_{1g} \left[dz^2 \right]$ müssten bei einer Substitution von Cl^- durch Amin wegen der stärkeren d - d - Aufspaltung und der eingetretenen Hebung des dz^2 - Orbitals durch das stärkere Ligandenfeld deutlich blauverschoben werden.

Die Hebung von $4a_{1g}$ ist auch dafür verantwortlich, dass der Uebergang $2a_{2u} \longrightarrow 4a_{1g}$, der bei Chlorokomplexen noch am Rande des Messbereichs ($51,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) zu beobachten war, hier nicht auftritt.

2.5. Chlorokomplexe des Typs cis-K $\left[\text{IrCl}_4\text{P}_2 \right]$

2.5.1. Allgemeines zu den untersuchten Komplexen

cis - Komplexe weisen gegenüber den entsprechenden trans - Komplexen eine geringere Symmetrie auf (C_{2v}). Da kein Inversionszentrum vorhanden ist, entfallen alle Paritätsverbote, sodass die Zahl erwarteter erlaubter Uebergänge zunehmen sollte.

Die grosse Anzahl der theoretisch zu erwartenden Uebergänge dürfte der Hauptgrund dafür sein, dass die Spektren der cis-Komplexe von Ir(III) noch nicht untersucht, geschweige denn interpretiert sind.

Dabei stellen sich einige interessante Fragen:

- Wie "reagiert" die $41 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ - Bande auf die Änderung der Phosphor-Lone-pair-Ueberlappung? (In C_{2v} liegt σ - Ueberlappung vor).
- Wann tritt die langwelligste π - Anregung auf?
- Wie werden das Ligandenfeld bzw. die d - d - Uebergänge durch die Symmetrieänderung beeinflusst?
- Welche Folgerungen müssen daraus im Hinblick auf die bisher vorgenommene Indizierung gezogen werden?

Die Untersuchungen von cis- IrCl_4P_2 werden durch eine ausgeprägte kinetische Trägheit und gute Löslichkeit in fast allen wichtigen organischen Lösungsmitteln erleichtert.

2.5.2. Das chemische Verhalten der Komplexe

Die cis-Komplexe lösen sich trotz ihres ionischen Charakters gut in den folgenden Lösungsmitteln:

Aethanol, Methylenchlorid, Tetrahydrofuran, Acetonitril, Benzol und Dioxan. In Pentan und Cyclohexan lösen sich bei Zimmertemperatur nur in kleineren Mengen (2,1 mg Komplex in 50 ml Pentan).

Allgemein lässt sich bei den cis-Isomeren ein gegenüber den trans-Isomeren stärker ausgeprägtes hydrophobes Verhalten, verbunden mit grösserer Löslichkeit in apolaren Lösungsmitteln, feststellen.

Die gute Löslichkeit in Benzol wird präparativ zur Trennung der beiden Isomere verwendet. Im Wasser, in dem sogar die hydrophileren cis-Trimethylphosphino- und cis-Triaethylphosphinokomplexe schwer löslich sind, tritt bei allen cis-Komplexen Zersetzung ein, womit ein ähnliches Verhalten wie bei den trans-Komplexen festgestellt wird. In trockenen organischen Lösungsmitteln hingegen wird keine chemische Reaktion beobachtet. Beispielsweise tritt in Methylenchlorid auch nach mehrwöchigem Stehenlassen der Lösungen keine Änderung des gemessenen Spektrums ein. Nur bei Acetonitril-Lösungen beobachtet man bereits nach Stunden eine schlechter werdende Auflösung der Spektren, was auf Ligandenaustausch schliessen lässt.

Bei den meisten hergestellten cis-Komplexen liegt der Zersetzungspunkt oberhalb des Schmelzpunktes, nur im Falle von cis - Na^+ $[\text{IrCl}_4(\text{PPr}_3)_2]$ wurde eine Zersetzung zwischen 126° und 130° beobachtet (mit Hilfe eines Heiztischmikroskops).

Aus den TG - Kurven kann man folgern, dass bei allen Komplexen beim Erhitzen (Aufheizrate $5^\circ/\text{min}$) kein Kristallwasser abgespalten wird.

Wie die Molekulargewichte der untersuchten Komplexe bestätigen, bilden die cis - Komplexe im Gegensatz zu einigen trans - Komplexen keine Dimere oder Polymere.

Schliesslich zeigt eine Leitfähigkeitsmessung einer Nitromethanlösung von cis - $\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2$ - Chromophor, dass ein 1 : 1 - Elektrolyt vorliegt (vgl. ergänzende Untersuchungen, Kap. 5)

2.5.3. Spektrophotometrische Daten

Tabelle Va : (Bandenlagen und Extinktionskoeffizienten)

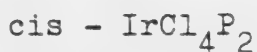
Komplex	Banden					
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ in THF	^{s)} 26,3 (61)	^{s)} 31,2 (84)	34,5 (160)	40 (11420)	^{s)} 46,73 ("20820")	
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ in EtOH (80K)	^{s)} 26,6 (52)	^{s)} 31,4 (90)	34,5 (180)	40,6 (10625)	^{s)} 47,2 ("18200")	
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$ in CH_2Cl_2	^{s)} 26,4 (55)	^{s)} 31,2 (76)	34,5 (185)	39,7 (8950)	--	
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PPr}_3)_2]$ in EtOH (80K)	^{s)} 26,8 (40)	31,4 (92)	^{s)} 34,6 (160)	40,5 (10920)	^{s)} 47,1 (21040)	
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$ in Acetonitril	^{s)} 27 (68)	^{s)} 31,6 (102)	34,8 (180)	40,6 (9953)	^{s)} 47,2 (17850)	^{s)} 50,2 ? (-)
	I	II	III	IV	V	VI

Angaben der Tabelle V entsprechen denjenigen der Tabellen I und IV.

Tabelle Vb (Oszillatorstärken ausgewählter Banden)

Komplex	Bande	Oszillatorstärke
cis-Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2 \right]$ in THF	III	$f = 0,027$
	IV	$f = 0,267$
	V	$f = 0,505$
cis-Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2 \right]$ in EtOH (80K)	III	$f = 0,030$
	IV	$f = 0,258$
	V	$f = 0,480$

2.5.4. Molekülorbitaltheorie der Ir(III) - Chromophore des Typs



Im folgenden werden die höchsten besetzten und die tiefsten unbesetzten LCAO - MOs in Tabellenform angegeben. Als Basisfunktionen für die Linearkombinationen werden die teilweise besetzten 5d -Orbitale des Ir(III), die besetzten 3p -Orbitale des Cl⁻, die besetzten σ-Orbitale der Phosphinliganden (mit überwiegend 3p-Charakter), sowie das tiefste leere (n + 1) s - Orbital des koordinierenden Ligan-
denatoms (4s von Phosphor) berücksichtigt.

Die folgende Figur zeigt das Koordinatensystem auf das sich die verwendeten Orbitalsymbole beziehen. In der Tabelle VI ist das MO - Schema selbst wiedergegeben.

Fig. : Bezugskoordinatensystem der Chromophore cis-IrCl₄P₂

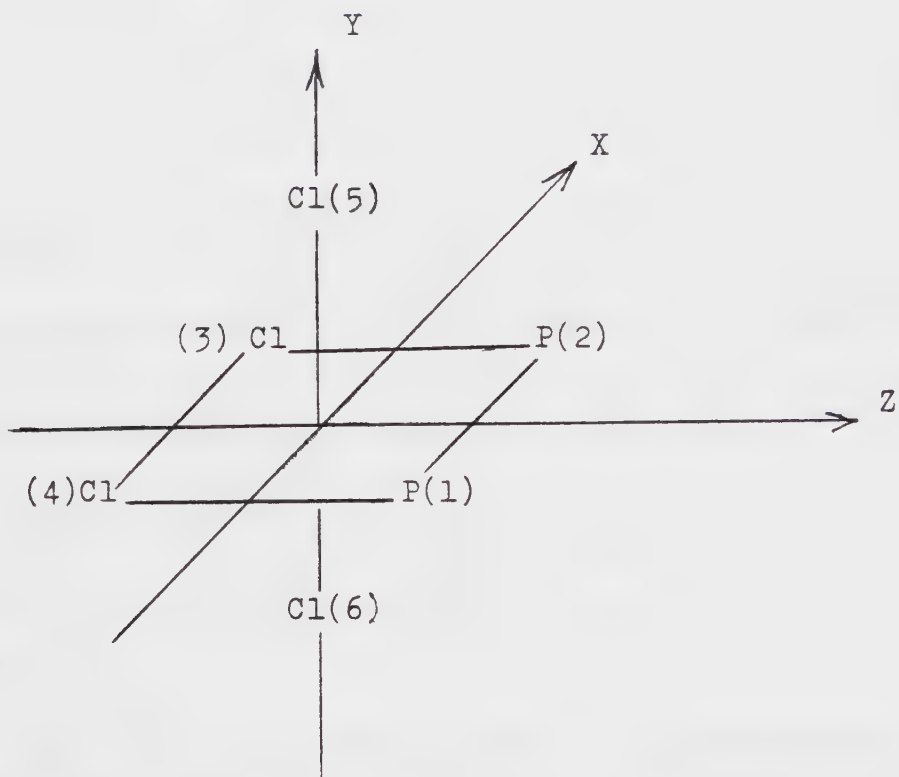


Tabelle VI : Symmetrieeigenschaften der LCAO - MOs von
cis - IrX₄P₂(C_{2v})

Darstellung(G)	LCAOs	besetzt (+) unbesetzt (-)
3a ₁ 2b ₁ σ(P)	$\sigma_1^{x-z} + \sigma_2^{-x-z} + 5dz^2$ $\sigma_1^{x-z} - \sigma_2^{-x-z} + 5dxz$	 + +
4a ₁ 3b ₁ π(Cl)	$p_4^{z-x} + p_3^{z+x}$ $p_4^{z-x} - p_3^{z+x}$	 + +
2b ₂ 1a ₂ π(Cl)	$p_4^y + p_3^y + 5dyz$ $p_4^y - p_3^y + 5dxy$	 + +

Tabelle VI (Fortsetzung)

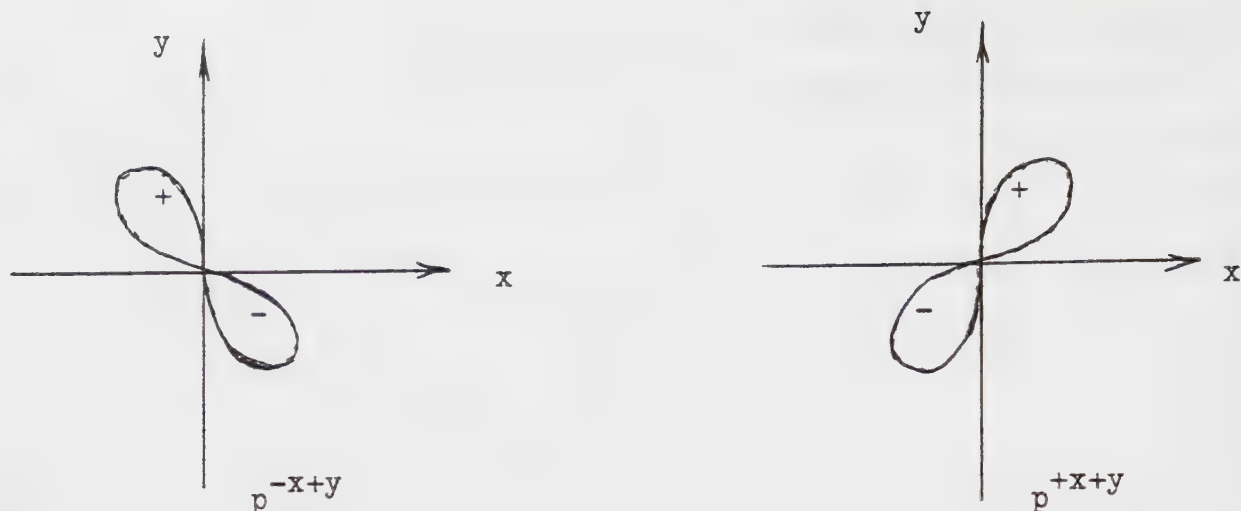
Darstellung (G)	LCAOs	besetzt (+) unbesetzt (-)
$5a_1$ $3b_2$ $4b_1$ $2a_2$	$p_5^z + p_6^z$ $p_5^z - p_6^z + 5dyz$ $p_5^x + p_6^x$ $p_5^x - p_6^x + 5dxy$	 + + + +
$1a_1$ $2a_1$ $1b_1$ $1b_2$	$\sigma_6^y - \sigma_5^y + 5dx^2 - y^2$ $\sigma_4^{x+z} + \sigma_3^{-x+z}$ $\sigma_4^{x+z} - \sigma_3^{-x+z} + 5dxz$ $\sigma_6^y + \sigma_5^y$	 + + + +
$3a_2$ $4b_2$ $6a_1$ $7a_1$ $5b_1$	$5dxy - p_5^x + p_6^x - p_4^y + p_3^y$ $5dyz - p_5^z + p_6^z - p_4^y - p_3^y$ $5dz^2 - \sigma_1^{x-z} - \sigma_2^{-x-z}$ $5dx^2 - y^2 - \sigma_6^y + \sigma_5^y$ $5dxz - \sigma_4^{x+z} + \sigma_3^{-x+z} - \sigma_1^{x-z} + \sigma_2^{-x-z}$	 + + + - -
$8a_1$ $6b_1$	$4s(P_1) + 4s(P_2)$ $4s(P_1) - 4s(P_2)$	 - -

Anmerkungen zur Tabelle:

Mit " σ " sind alle Orbitale gekennzeichnet, die in Richtung der Bindungsachse orientiert sind.

Der untere Index gibt die Nummer des Atoms an, zu dem das Orbital gehört.

Die obere Indizierung gibt die Richtung der Orbitale an.



Die Reihenfolge der Orbitale, so wie sie aufgeführt sind, entspricht nicht der energetischen Reihenfolge.

2.5.5. Diskussion der Spektren

Alle cis - Komplexe weisen als d^6 - Systeme den elektronischen Grundzustand A_1 auf. Es sind alle Elektronenübergänge symmetrieerlaubt mit Ausnahme derjenigen, deren angeregte Zustände durch eine nach A_2 transformierende Funktion dargestellt werden. D.h. nur die Uebergänge:

$$\begin{array}{lcl} x b_1 & \longrightarrow & y b_2 \quad \text{oder} \quad y b_2 \longrightarrow x b_1 \\ n a_1 & \longrightarrow & m a_2 \quad \text{oder} \quad m a_2 \longrightarrow n a_1 \end{array}$$

sind verboten.

(x, y, n, m = ganze Zahlen zur Numerierung der MOs).

Als Donororbitale kommen wie bereits bei den trans - Komplexen die energetisch am höchsten gelegenen, aus p - Orbitalen von Cl^- gebildeten π - bindenden MOs ($3b_1, 1a_2, 3b_2, 2a_2$), die instabilere der beiden σ - bindenden Phosphor - AO - Kombinationen ($2b_1$) sowie die besetzten MOs mit überwiegend 5d (Ir) - Charakter ($3a_2, 4b_2, 6a_1$) in Frage. Als Akzeptororbitale fungieren die unbesetzten $7a_1, 5b_1$ (überwiegend 5d (Ir) - Charakter) sowie $8a_1$ ($R_s + s$) und $6b_1$ ($R_s - s$).

Betrachtet man die Spektren und vergleicht man sie mit denen der trans-Komplexe, so stellt man eine interessante Aehnlichkeit der Strukturen fest. Im langwelligsten Bereich ist eine Anzahl von schwachen Banden zu erkennen (ϵ -Werte von 80 - 100), die bei ähnlichen Energien auftreten und entsprechend schlecht aufgelöst nur als Schulter sichtbar werden. Diese Banden lassen sich leicht den zahlreichen d - d - Uebergängen zuordnen, die verboten sind und entsprechend schwach sind. Dies gilt auch für den theoretisch erlaubten Uebergang $6a_1 \longrightarrow 7a_1$, dessen Uebergangswahrscheinlichkeit wegen des sehr kleinen Ueberlappungsintegrals $s_{AB} = \int \psi_A \psi_B^* d\tau$ ebenfalls sehr gering ist.

Die bei $34,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ auftretende Bande mit einem Extinktionskoeffizienten von 160 und einer Halbwertsbreite von $5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ kann nicht ein Uebergang von oder nach einem Orbital mit reinem σ -Charakter sein. Dazu ist die Halbwertsbreite eindeutig zu gross, die Intensität zu klein. Ein Uebergang mit überwiegend ligandinternem Charakter kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da auch diese Uebergänge geringe Halbwertsbreiten aufweisen (keine Aenderung der vibronischen Kopplung während des Uebergangs). Daher kommt an dieser Stelle nur ein kurzwelligerer d - d - Uebergang wie z.B.

$6a_1 \longrightarrow 5b_1$ in Frage. Daneben kann auch der schwache Uebergang $3a_2 \longrightarrow 8a_1$ ($R_s + s$) an dieser Stelle auftreten. Uebrigens zeigen durch eigene Messungen bestätigte Untersuchungen des Komplexes $K [\text{IrCl}_4(\text{en})]$ von I.B. Baranovskij (25), dass dort kurzwellige d - d - Uebergänge bei $31,8 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ auftreten. Andererseits findet man bei den Komplexen trans - $[\text{IrCl}_2(\text{en})_2] \text{Cl}$ und cis - $[\text{IrCl}_2(\text{en})_2] \text{Cl}$ schwächere Bandensysteme ($\epsilon \approx 80$) bei 37 bzw. $39,2 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$. (26)

Die markante Bande bei $40,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ (Bande IV) mit einer Intensität von $\epsilon \approx 10000$ zeigt für einen Chromophor von so geringer Symmetrie eine ungewöhnliche Schärfe, ihre Halbwertsbreite beträgt nämlich $3,2 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$.

Dies spricht eindeutig für eine σ -Anregung. Ausserdem findet sich diese Bande nur bei Phosphinkomplexen. Bei analogen Komplexen (z.B. $K [\text{IrCl}_4(\text{en})]$) findet man eine ähnlich intensive Absorption erst oberhalb $47 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$. Dies spricht zusätzlich dafür, dass es sich bei der Bande IV um den in beträchtlichem Masse ligandinternen Uebergang

$2b_1 \longrightarrow 8a_1$ ($R_s + s$) handelt. Die relativ dazu langwelligeren Anregungen $d(M) \longrightarrow R_s + s$ werden teils Bestandteil der Bande III sein, teils durch die Hauptbande zugedeckt sein.

Gegenüber den trans - Komplexen erfolgt die "Lone - pair - Anregung" um ca $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ früher, was offensichtlich ein Resultat verschiedener entgegengesetzter Einflüsse ist.

Einerseits besitzt die $2b_1$ - Kombination verglichen mit $2a_{2u}$ $\left[\sigma^{(P)} \right]$ sicher eine höhere Energie, da das Ueberlappungsintegral im ersten Fall negativer ist. Dazu wird $2b_1$ durch eine intensive Wechselwirkung mit $1b_1$ stärker gehoben als $2a_{2u}$ durch Einmischung von $1a_{2u}$.

Andererseits stabilisiert die Einmischung von $5dxz$ die $2b_1$ - Kombination beträchtlich. Wie die Lage des Uebergangs zeigt, überwiegen die erstgenannten Einflüsse.

Die als scharfe Schulter sichtbare Absorption bei $47 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ weist mit $\epsilon \approx 20000$ eine recht grosse Intensität auf. Obwohl sie sicher durch die zahlreichen nachfolgenden π - Anregungen intensiviert wird - nach $47 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ erfolgt ein stetiger Anstieg der Absorptionskurve - spricht die Schärfe der Bande für eine σ - Anregung. Dabei kann es sich nur um den Uebergang $2b_1 \longrightarrow 5b_1$ handeln. D.h. das stark σ - antibindende $5 dxz$ liegt höher als das totalsymmetrische $R_s + s$ - Orbital.

In unmittelbarer Nähe dieses Uebergangs sind auch die ersten π - Anregungen anzutreffen, wenn auch die einzelnen Banden nicht aufgelöst sind.

2.6. Chlorokomplexe des Typs mer - IrCl_3P_3

2.6.1. Allgemeines

Die Spektren der Komplexe mer - IrCl_3P_3 ($P = \text{PMe}_3, \text{PEt}_3, \text{PPr}_3^n, \text{PBu}_3^n, \text{PBu}_3^t$) sind nicht nur zu Vergleichszwecken von Bedeutung. Die gute Löslichkeit dieser neutralen Verbindungen - eine Nitromethan - Lösung leitet nicht - auch in allen spektroskopisch geeigneten apolaren Lösungsmitteln (Pentan, Cyclohexan, 2,2-Dimethylbutan) ermöglicht die Aufnahme von reinen Chromophorspektren ohne

mögliche Solvatationseffekte bzw. Ionenassoziationen. D.h. ein Vergleich der Spektren von mer - IrCl_3P_3 und den bereits besprochenen Diphosphinkomplexen gestattet es, eventuell vorhandene Assoziatbanden bei den Spektren der ionischen Komplexen beweiskräftig auszuschliessen.

Alle spektroskopisch untersuchten mer - Komplexe sind an der Luft stabile, gelbe Plättchen, die sich beim Erwärmen bereits unterhalb ihres Schmelzpunkts zersetzen.

In bromhaltigen Lösungsmitteln (z.B. CH_2Br_2) erfolgt innerhalb von Stunden eine partielle Substitution der Cl^- - Liganden durch Br^- . Die Substitution lässt sich anhand von ^{31}P - NMR - Spektren gut verfolgen. Bereits nach 24 Stunden ergibt das ^{31}P - NMR - Spektrum in CDCl_3 3 Triplets und 3 Dupletts, während frische Lösungen das erwartete einfachere Spektrum mit je einem Triplet und Duplett liefern (vgl. Präparativer Teil).

Genauso erfolgt übrigens auch beim Komplex mer - IrBr_3P_3 eine Substitution durch Cl^- , falls dieser in einem chlorhaltigen Lösungsmittel gelöst wird (CH_2Cl_2 , CHCl_3).

2.6.2. Spektrophotometrische Daten

(Angaben entsprechen den vorher angegebenen)

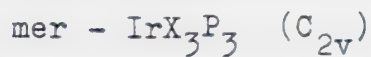
Tabelle VII (Bandenlagen und - stärken)

Komplex	Banden					
mer-IrCl ₃ (PPr ₃) ₃ in(2,2-DMB/Pentan 8 : 3) 80 K	23,6 (20)	29,7 (64)	37 ^s (306)	41,7 (11060)	47,6 (10020)	51,5 (16250)
mer-IrCl ₃ (PPr ₃) ₃ in EtOH 80K	23,5 (10)	29,7 (60)	37,3 (280)	42 (10400)	48 (9500)	51,5 (17900)
mer-IrCl ₃ (PEt ₃) ₃ in CH ₂ Cl ₂	23,3 (18)	29,2 (48)	37,3 (220)	41,3 (9450)	-- (-)	--
mer-IrCl ₃ (PEt ₃) ₃ in Pentan	23,4 (25)	29,5 (80)	37,2 (300)	41,8 (12420)	47,8 (10860)	51,3 (16450)
	I	II	III	IV	V	VI

Tabelle VIII (Oszillatorstärken der Hauptbanden)

Komplex	Banden	Oszillatorstärke
mer-IrCl ₃ (PPr ₃) ₃ in EtOH (295K)	III IV V	f = 0,041 f = 0,308 f = 0,262
mer-IrCl ₃ (PEt ₃) ₃ in Pentan	III IV V	f = 0,061 f = 0,280 f = 0,282

2.6.3. Molekülorbitaltheorie der Ir(III) - Chromophore des Typs



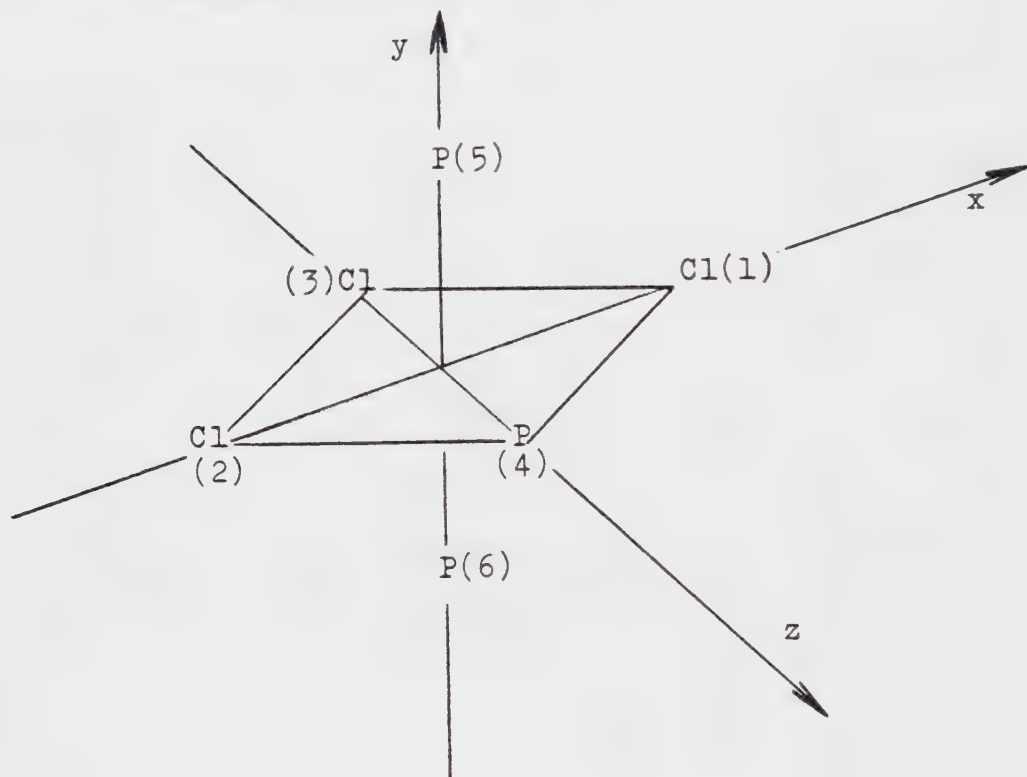
Darstellung	LCAOs	besetzt (+) unbesetzt (-)
1a ₁ 1b ₁ $\sigma(\text{Cl})$	$-\bar{\sigma}_1 + \bar{\sigma}_2 + 5dx^2-y^2$ $\bar{\sigma}_1 + \bar{\sigma}_2$	 +
2a ₁ 3a ₁ $\sigma(\text{P+Cl})$	$\bar{\sigma}_3 - \bar{\sigma}_4 + 5dz^2$ $\bar{\sigma}_3 + \bar{\sigma}_4$	 +
1b ₂ 1a ₂ 2b ₂ $\pi_h(\text{Cl})$	$p_1^y + p_2^y + p_3^y + 5dyz$ $p_2^y - p_1^y - 5dxy$ $p_1^y + p_2^y - p_3^y$	 + +
2b ₁ 4a ₁ 3b ₁ $\pi_v(\text{Cl})$	$p_1^z - p_2^z - p_3^z - 5dxz$ $p_1^z + p_2^z$ $p_1^z - p_2^z + p_3^x$	 + +
5a ₁ 3b ₂ $\sigma(\text{P})$	$-\bar{\sigma}_6 + \bar{\sigma}_5 + 5dx^2-y^2$ $\bar{\sigma}_6 + \bar{\sigma}_5$	 +
4b ₁ 2a ₂ 4b ₂ 6a ₁ 7a ₁ $d(\text{M})$	$5dxz + p_1^z - p_2^z - p_3^x$ $5dxy - p_1^y + p_2^y$ $5dyz - p_1^y - p_2^y - p_3^y$ $5dz^2 + \bar{\sigma}_4 - \bar{\sigma}_3$ $5dx^2-y^2 + \bar{\sigma}_1 - \bar{\sigma}_2 - \bar{\sigma}_5 + \bar{\sigma}_6$	 + + + - -
8a ₁ 5b ₂ $\bar{\sigma}^*(\text{P})$	$4s(\text{P}_5) + 4s(\text{P}_6)$ $4s(\text{P}_5) - 4s(\text{P}_6)$	 -

Zur Bildung von MOs verwendete AOs siehe 2.6.3.

Als Bezugskoordinatensystem ist das in der folgenden Figur angegebene verwendet worden.

Fig. : Bezugskoordinatensystem der Chromophore

mer - IrCl_3P_3 (C_{2v}) :



2.6.4. Interpretation der Spektren

Die ersten drei Banden lassen sich zwanglos den verbotenen oder sonst schwachen Uebergängen des Typs $d \rightarrow d$ bzw. $d \rightarrow R_s + s$ zuordnen. Der letztere Uebergang ist sicherlich ein wesentlicher Bestandteil der Bande III.

Verglichen mit den analogen Banden in den Chromophoren der Symmetrie D_{4h} stellt man bei den kurzwelligeren Uebergängen mit $d - d$ - Charakter eine Blauverschiebung ($2 - 3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) fest. Dies ist im Einklang mit den Erwartungen, die ein stärker gewordenes Ligandenfeld im Hinblick auf die $d \rightarrow d$ - Uebergänge impliziert. Interessant ist der Vergleich der Bande IV.

Es zeigt sich nämlich, dass sowohl die Energie als auch die Oszillatorstärke in den beiden Chromophortypen trans - IrCl_4P_2 und mer - IrCl_3P_3 praktisch identisch ist. Während alle Uebergänge mit d - Orbitalen als Donoren oder Akzeptoren bei der Substitution von einem Cl^- durch einen Phosphinliganden eine wenigstens geringe Verschiebung erfahren müssen, reagiert der Uebergang $3b_2 (\bar{G}_6 + \bar{G}_5) \rightarrow 8a_1 [4s(\text{P}_5) + 4s(\text{P}_6)]$ kaum auf diese Änderung der Symmetrie und Koordinationssphäre. Daher ist die unveränderte Position und Stärke der Bande IV ein weiteres starkes Argument dafür, dass ein Uebergang mit einem überwiegend ligandinternen Charakter vorliegt, wie er oben angegeben und in den Chromophoren anderer Symmetrie und Stöchiometrie gefunden wird, falls Phosphine als Liganden vorhanden sind.

Die nachfolgende Absorption (V) tritt um $3,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ gegenüber den D_{4h} - Chromophoren blauverschoben auf. Diese Verschiebung entspricht dem bei Uebergängen des NET - Typs zu erwartenden Trend. Das stärkere Ligandenfeld destabilisiert im Falle der mer - Chromophore die $\bar{G}$ - antibindenden d - Orbitale $6a_1$ und $7a_1$ stärker als die entsprechenden Orbitale in den trans - Chromophoren. Daher wird jeder Elektronenübergang nach diesen Akzeptororbitalen bei den mer - Chromophoren bei einer höheren Energie stattfinden. Als Donor - Orbital kommt im Falle des Uebergangs V entweder $3b_1 [\bar{\pi}_v (\text{Cl})]$ oder $2b_2 [\bar{\pi}_h (\text{Cl})]$ in Frage. Als Akzeptororbital fungiert das niedrigste unbesetzte Orbital ($6a_1$). Während aber der Uebergang $2b_2 \rightarrow 6a_1$ schwach sein muss - die Ueberlappung der beteiligten Orbitale ist gering, da sie orthogonal zueinander stehen - erwartet man vom voll-erlaubten Uebergang $3b_1 \rightarrow 6a_1$, dass er im Messbereich auftritt. Die Bande V lässt sich daher diesem Uebergang zuordnen. Die bei $51,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ auftretende Absorption (VI) weist eine sehr hohe Intensität auf. Ausserdem zeigt sie, besonders gut sichtbar bei Tieftemperaturaufnahmen, eine vibratorische Feinstruktur. Ohne Zweifel liegt eine $\bar{G}$ - Anregung vor. Am wahrscheinlichsten ist der auch bei vielen anderen bereits besprochenen Ir(III) - Chromophoren beobachtete Uebergang $3b_2 \rightarrow 7a_1 [dx^2-y^2]$. Interessant ist die nur geringe Blauverschiebung gegenüber den D_{4h} - Chromophoren. Nicht ganz ausgeschlossen kann das Auftreten des Elektronentransfers $3a_1 [\bar{G}(\text{P+Cl})] \rightarrow 6a_1 [dz^2]$ werden. Eine definitive Zuordnung der Bande Nr.VI

kann daher nicht getroffen werden. Eine zweifelsfreie Identifikation der Bande VI könnte nur eine Polarisationsanalyse liefern.

Aus den bisher untersuchten Systemen lässt sich aber eindeutig und zweifelsfrei ableiten, dass in allen phosphinhaltigen Systemen Elektronenübergänge mit überwiegend ligandinternem Charakter auftreten, wobei das totalsymmetrische Orbital mit überwiegend $4s(P_1) + 4s(P_2)$ - Charakter = $R_s + s$ als Akzeptor wirkt. Dies gilt für die Systeme trans - IrX_4P_2 (D_{4h}), cis - IrX_4P_2 (C_{2v}) und mer - IrX_3P_3 (C_{2v}).

3. OKTAEDRISCHE Ir(III) - KOMPLEXE MIT ANDEREN σ -DONOR-LIGANDEN

3.1. Die Komplexe trans - Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{py})_2 \right]$, trans - Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{pic})_2 \right]$

Sowohl der von Rio und Larèze (32) untersuchte Pyridinkomplex als auch der Picolinkomplex verdienen im Hinblick auf die bereits vorgenommene Interpretation Interesse.

Die UV - Spektren beider Komplexe können nämlich Absorptionen enthalten, die auf d - Anregungen zurückgeführt werden können. Andererseits erwartet man, dass die bei allen Phosphinkomplexen auftretende Lone - pair - Anregung stark blauverschoben wird (28), (29).

Schliesslich ist auch die bei $45 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ zu erwartende $\tilde{\pi}$ -Anregung $\left[e_u(\tilde{\pi}) \right]$ von Bedeutung, da ihr Auftreten bei diesen beiden Komplexen die bisher vorgenommene Identifikation logisch einwandfrei stützen würde.

Die Spektren von beiden Komplexen sind ähnlich :

Beim Pyridinkomplex treten bei 20 und $25 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$, beim Picolinkomplex bei $19,8$ und $24,9 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ (Lösungen in EtOH) sehr schwache Banden ($\xi = 15 - 30$) auf, die den spinverbotenen d - d - Uebergängen zugeordnet werden können. Es folgen stärkere Uebergänge bei $32,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\xi = 180$) und $35,7 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ($\xi = 820$). Beim Picolinkomplex sind diese Uebergänge um $0,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ rotverschoben. Ausserdem ist die Absorption bei $32 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ mit $\xi = 220$ intensiver, diejenige bei $35,3 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ mit $\xi = 740$ schwächer. Im Gegensatz zu Larèze, der die stärkere Bande als eine Anregung des Typs $d \rightarrow \tilde{\pi}^*$ ansieht, müssen wir von einem durch die Nähe der Aromatenbande intensivierten d - d - Uebergang ausgehen.

Einerseits findet sich in den analogen Phosphinkomplexen, deren d - d - Aufspaltung der spektrochemischen Reihe entsprechend ähnlich ist, bei $32,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ eine Bande mit den Merkmalen eines LF - Uebergangs, andererseits verschieben sich beide Banden um $1,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ nach höheren Wellenzahlen, wenn die Komplexe im Wasser gelöst und Cl^- durch H_2O allmählich substituiert wird. Im übrigen ist der langwelligste $d \rightarrow \tilde{\pi}^*$ -Uebergang symmetrieverboten ($g \rightarrow g$ -Uebergang), sodass er höchstens einen Beitrag zur $35,7 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ - Bande leisten kann.

Die nachfolgenden scharfen Banden $38,2 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$, $39,1 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ und $40 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ mit den Extinktionskoeffizienten 4820, 6050, 5720 sind eindeutig Aromatenübergänge des Typs $\pi \rightarrow \pi^*$. Beim Picolinkomplex treten diese Uebergänge etwas früher auf: $37 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$, $38,2 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ und $38,8 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$. Die Rotverschiebung um $1,2 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ ist signifikant, da in beiden Fällen eine alkoholische Lösung vorliegt. Gegenüber den Spektren von Pyridin -bzw. Picolin stellt man bei beiden Komplexen eine Rotverschiebung fest. Diese ist aber recht gering ($1,1 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$). Auffallend ist das Fehlen einer intensiven Bande bei $41,6 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$, wie sie bei den Phosphinkomplexen auftritt. Dies bestätigt die Annahme, dass es sich bei dieser Bande um eine Lone-pair - Anregung handelt. Da $\sigma(\text{N})$ eine niedrigere Energie als $\sigma(\text{P})$ aufweist, ist der analoge Uebergang bei den beiden hier besprochenen Komplexen erst bei einer viel höheren Energie - ausserhalb des Messbereichs - zu erwarten.

Bei $45,5 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ findet man - beim Pyridinkomplex deutlicher als beim Picolinkomplex - eine Schulter, deren Extinktionskoeffizient von 11080 durch den nachfolgenden Anstieg der Absorption stark erhöht ist. Da auch bei den Phosphinkomplexen der Symmetrie D_{4h} eine Schulter ähnlicher Form und Intensität praktisch an der gleichen Stelle gefunden wird, ist eine identische Zuordnung naheliegend.

Daher kann man diese Schulter dem Uebergang $e_u \left[\pi(\text{Cl}) \right] \rightarrow \rightarrow b_{1g} \left[dx^2-y^2 \right]$ zuordnen.

Da dieser Uebergang horizontal polarisiert ist, kann eine Substitution der Phosphine durch Pyridin bzw. Picolin zu keiner starken Aenderung der Lage der $\pi(\text{Cl})$ - Anregung führen.

3.2. Der Komplex trans-Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{NPe}_2)_2 \right]$

Das Spektrum dieses Dipentylaminkomplexes besteht aus insgesamt 4 schwachen Banden, deren kurzwelligste bei $32,3 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ und $37,6 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ auftreten.

Der Extinktionskoeffizient dieser 4 zweifelsfrei als d - d - Uebergänge erkannten Banden liegt zwischen 12 und 116.

Die einzige intensivere Absorption erfolgt bei $46 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$. Sie tritt in Form einer Schulter auf, deren Intensität $\epsilon = 9200$ vergleichbar

ist mit den Intensitäten der bei den beschriebenen Komplexen auftretenden analogen Schultern $45 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Offensichtlich handelt es sich wieder um die π -Anregung $e_u [\pi(\text{Cl})] \longrightarrow b_{1g} [dx^2-y^2]$.

Die leichte Blauverschiebung dieses Uebergangs verglichen mit den Phosphinkomplexen ist die Folge des stärkeren Ligandenfelds. (Grösserer Ir-Cl-Abstand). Erwartungsgemäss fehlt wie bereits bei den Pyridin-und Picolinkomplexen die $41,6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ - Bande.

3.3. Der Komplex trans - $[\text{IrCl}_2(\text{en})_2] \text{ Cl}$

Dieser Komplex besitzt keine energetisch hoch liegenden Donor-MOs. Daher besteht das Spektrum nur aus schwachen Absorptionen bei $23,4 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $28,9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, $37 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ mit den Extinktionskoeffizienten 8, 44, 32. Neben diesen d - d - Uebergängen ist keine andere Anregung zu beobachten, wenn auch nach $41 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ die Absorptionskurve zu steigen beginnt. Bedeutsam ist das Fehlen der Schulter bei $46 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, da dieses die bisher getroffenen Annahmen weiter stützt.

3.4. Der Komplex trans - $[\text{IrCl}_4(\text{SBu}_2^t)_2]$

Der Di-(t-butyl)sulfidkomplex ist optisch am meisten den Phosphinchromophoren der Symmetrie D_{4h} verwandt. Der einzige Unterschied bei den MO-Strukturen der beiden Chromophore besteht in der Existenz zweier zusätzlicher Donororbitale beim Sulfidkomplex, die als Kombination der "Schwefel-Lonepairs" aufzufassen sind und einen gemischten π/σ -Charakter aufweisen, da die Orbitalachsen nicht senkrecht zur Hauptsymmetrieachse stehen.

Das Spektrum des Sulfidkomplexes besteht zunächst aus 4 schwachen Banden bei 19,4, 24,2, 27,8 und $31 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ ($\epsilon = 10 - 205$), die d - d - Uebergänge sind. Gegenüber den entsprechenden Phosphinkomplexen ist die Rotverschiebung $1 - 2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Natürlich bewirkt S eine geringere d - d - Aufspaltung als P.

Die erste intensive Bande ($\epsilon = 14050$) tritt bei $41,7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ auf, d.h. an der gleichen Stelle wie bei den Phosphinkomplexen. Allerdings

ist die Halbwertsbreite dieser Bande hier grösser und nach grösseren Wellenzahlen hin erfolgt ein viel rascherer Anstieg der Absorption. In Analogie zu den Phosphinkomplexen müssen wir diese Bande als ein Uebergang des Typs



interpretieren.

Im Unterschied zu den Phosphinkomplexen fungiert hier als Donororbital die ungerade Kombination der nicht parallel zur Ir-Cl-Bindungsachse stehenden Sulfid-Lonepairs, die mit der ungeraden σ -Kombination der anderen Sulfid-Lonepairs mischt. Als Akzeptororbital wirkt die gerade Kombination von 4s des Schwefels, die aber stärker als bei den Phosphinkomplexen mit dem hier weniger stark antibindenden " dz^2 " mischt. (Vgl. geringere d - d - Aufspaltung).

Die Annahme dieses Uebergangs steht im Einklang mit den Ergebnissen von Rowe und McCaffery (9), die zeigen, dass Phosphine leichter reduzierbar sind als Sulfide. D.h. der reine Uebergang $a_{2u} [\sigma(S)] \longrightarrow R_s + s$ wird erst bei höherer Energie erwartet.

Auf diesen Uebergang ist vermutlich auch der rasche Absorptionsanstieg nach $42,8 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ zurückzuführen.

Mitten im markanten Absorptionsanstieg ist noch eine Schulter bei $49 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ sichtbar. Sicher ist die bereits bekannte $\pi(\text{Cl})$ -Anregung beteiligt, doch dürften auch $\left[\pi(S) + \sigma(S) \right]_u \longrightarrow \left[dz^2 + R_{s+s} \right]$ hier bereits erwartet werden.

3.5. Folgerungen

- Alle untersuchten Komplexe mit 4 quadratisch angeordneten Cl^- -Liganden absorbieren bei $46 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, unabhängig von den anderen vertikal stehenden Liganden. Dies ist ein beweiskräftiges Indiz dafür, dass in all diesen Fällen die π -Anregung $e_u [\pi(\text{Cl})] \longrightarrow d(\text{Ir})$ auftritt.

Bei Komplexen, die weniger oder gar keine Cl^- enthalten, fehlt diese Absorption. Z.B. bei $\text{trans} - \left[\text{IrCl}_2(\text{en})_2 \right] \text{Cl}$.

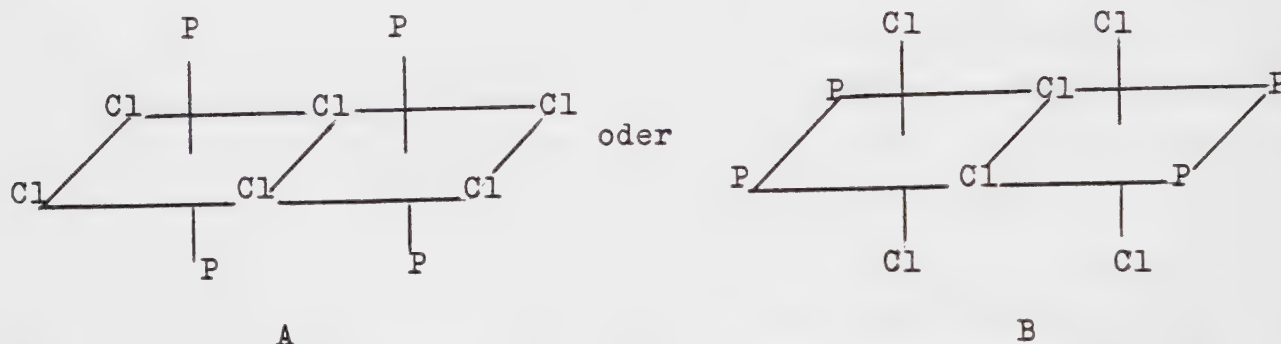
- Nicht nur Phosphinkomplexe, sondern auch solche mit Sulfidliganden weisen Uebergänge nach einem chromophorumhüllenden, totalsymmetrischen Orbital $R_s + s$ auf.

- Das Auftreten von d - Anregungen des Typs $d(\text{Ir}) \longrightarrow \bar{\pi}^*(\text{L})$ in Komplexen mit aromatischen Liganden konnten wir nicht bestätigen. Dies steht im Einklang mit Untersuchungen der Hexacyanokomplexe, die wir und andere, z.B. (30), durchgeführt haben. Das Ergebnis dieser Untersuchungen ergibt, dass man bei $[\text{Ir}(\text{CN})_6]^{3-}$ keinen intensiveren Uebergang ($\epsilon > 100$) unterhalb von $52 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ antrifft, also auch keine d - Anregung mit IET - Charakter.

4. DIMERE KOMPLEXE VON Ir (III)

4.1. Allgemeines

Bei der Herstellung von trans $\left[\text{PEt}_3\text{H} \right] \left[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2 \right]$ aus H_3IrCl_6 und PEt_3 beobachteten J.Chatt und A.E.Field (5) unter gewissen Bedingungen die Entstehung von Komplexen, deren Molekulargewicht auf verbrückte Systeme des Typs A oder B schliessen lässt



Unsere Untersuchungen ergaben, dass diese Brückenkomplexe noch häufiger auftreten und dann sogar zum Hauptprodukt werden, wenn man als Liganden Trit-butylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Triisopropylphosphin, d.h. Liganden mit längeren Resten, verwendet.

Die Dimere sind leicht von den einfachen (ionischen) Komplexen auseinanderzuhalten. Bereits mit blosssem Auge erkennbar ist die sehr intensive, karminrote Färbung der Brückenkomplexe, die im Gegensatz zur rosaroten Farbe der einfachen Komplexe steht. Auch in Löslicheitseigenschaften sind Unterschiede festzustellen:

Während die ionischen, einfachen Verbindungen sich in Aethanol recht gut lösen, sind die Brückenverbindungen dort praktisch unlöslich. Interessanterweise sind sie auch in Benzol schwer löslich, während Pentan, Cyclohexan, Methylenchlorid und Chloroform besonders gute Lösungsmittel darstellen.

4.2. Kinetische und thermodynamische Aspekte der Dimerentstehung

Die Ausbeute an Brückenverbindungen ist von verschiedenen Faktoren abhängig:

- a) von dem verwendeten Liganden

- b) von der Temperatur
- c) von dem verwendeten Lösungsmittel
- d) von dem Mengenverhältnis H_3IrCl_6 / Phosphinligand
- e) von dem pH-Wert der Reaktionslösung

Ad a)

Zugabe von Phosphinen zu Na_3IrCl_6 bzw. H_3IrCl_6 in Aethanol bzw. 2-Methoxyäthanol führt im allgemeinen zur Entstehung der einfachen Komplexe trans - K $[\text{IrCl}_4\text{P}_2]$, cis - K $[\text{IrCl}_4\text{P}_2]$ und des Dimeren $\text{Ir}_2\text{Cl}_6\text{P}_2$. Dabei nimmt bei gleichen stöchiometrischen, thermischen und pH-metrischen Bedingungen der Anteil der Brückenkomplexe am Produktengemisch mit wachsender Länge der Phosphinreste zu.

Als illustratives Beispiel sind hier die Anteile der Brückenkomplexe in Abhängigkeit des verwendeten Liganden angegeben.

Die präparativen Bedingungen waren in allen Fällen identisch.

Ausgangsverbindungen	: H_3IrCl_6 + Phosphin
Lösungsmittel	: 2-Methoxyäthanol (15 ml)
Stöchiometrisches Verhältnis	: (H_3IrCl_6 / Phosphin) 1 : 2
Heizdauer	: 3 Stunden
Temperatur	: 90°C

Tab. X : Prozentuale Anteile der Dimere an der gesamten Produktmasse

Verwendeter Phosphinligand	Anteil des Dimeren
Trimethylphosphin (PMe_3)	0%
Triäthylphosphin (PEt_3)	0%
Tripentylphosphin (PPr_3^{n})	0%
Triisopropylphosphin (PPr_3^{i})	12%
Tri-t-butylphosphin (PBu_3^{t})	40%
Tricyclohexylphosphin (PCyhx_3)	74%

Wegen der unterschiedlichen Löslichkeitseigenschaften lässt sich der Anteil der Dimeren leicht bestimmen. Während die einfachen Produkte in 2-Methoxyäthanol gelöst bleiben, fallen die Brückenkomplexe aus. Die Güte der Trennung kann spektroskopisch gut kontrolliert werden, da die Brückenkomplexe andere Spektren haben als die einfachen Komplexe.

Ad b)

Untersucht man die Temperaturabhängigkeit der Dimerenbildung, stellt man fest, dass diese eine Funktion mit einem Maximum bei 90°C darstellt.

Untersuchungen an Tricyclohexylphosphinkomplexen ergaben die in der folgenden Tabelle XI angegebenen Ergebnisse. Dabei waren folgende Reaktionsparameter gegeben:

Ausgangsverbindungen : H_3IrCl_6 + Tricyclohexylphosphin
 Lösungsmittel : 2-Methoxyäthanol (20 ml)
 Stöchiometrisches Verhältnis : (H_3IrCl_6 / Tricyclohexylphosphin) 1 : 2
 Heizdauer : 12 Stunden (Reaktion vollständig)

Tab. XI : Anteile des Dimers $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 (\text{PCyhx}_3)_4$ bezogen auf die totale Produktmasse bei verschiedenen Temperaturen (Zahlen gerundet)

Temperatur	Anteil
80°C	48%
90°C	69%
100°C	52%
110°C	35%

Die zunächst beobachtete Erhöhung des Dimeranteils bei zunehmender Temperatur zeigt, dass die Dimerbildung bei tieferen Temperaturen kinetisch kontrolliert ist. Bei höheren Temperaturen ist die Ausbeute an Brückenkomplexen offensichtlich thermodynamisch kontrolliert.

Ad c)

Zugabe von apolaren Lösungsmitteln senkt den Anteil der Brückenkomplexe.

xe an den entstehenden Produkten beträchtlich. Führt man z.B. die Reaktion zwischen H_3IrCl_6 und einem den Raum beanspruchenden Phosphinliganden (PCyhx_3 oder PBu_3^t) in einem Gemisch aus Pentan und 2-Methoxyäthanol (2 : 1) durch, so erhält man praktisch nur noch die einfachen Komplexe.

Aehnlichen Effekt hat die Zugabe von Wasser oder feuchtem Alkohol. In diesem Fall wird aber auch die gesamte Ausbeute an Produkten reduziert. Offensichtlich führen Hydrolysen zur Spaltung der Chlorobrücken und zur Bildung von gemischten Aquo-Hydroxo-Chloro-Komplexen, die mit den Phosphinkomplexen konkurrieren.

Ad d)

Erwartungsgemäss wird die Ausbeute an Dimeren zunächst erhöht, wenn ein leichter stöchiometrischer Ueberschuss an Phosphinen vorliegt. Ideales Verhältnis : Phosphin / H_3IrCl_6 2,1 : 1 . Bei grösseren Ueberschüssen beginnt die Bildung der Komplexe IrCl_3P_3 zu konkurrieren und senkt die Ausbeute an Brückenkomplexen beträchtlich.

Ad e)

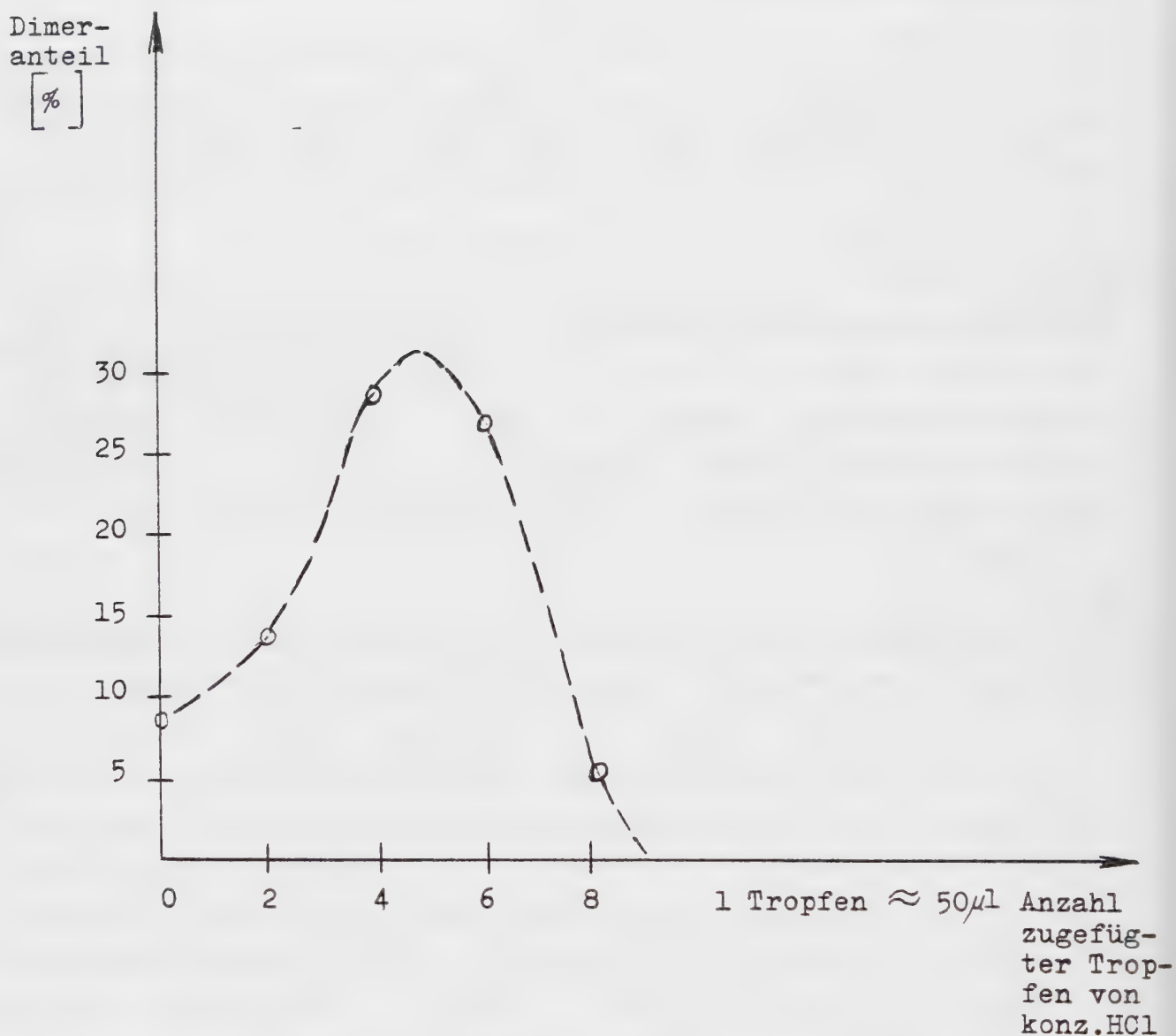
Die pH-Abhängigkeit der Dimerenausbeute lässt sich vor allem bei der Reaktion von Na_3IrCl_6 mit Phosphinen gut beobachten, da H_3IrCl_6 bereits eine Säure ist und somit die Menge an H^+ nicht so stark variiert werden kann. Wegen der Unlöslichkeit von Na_3IrCl_6 in den meisten organischen Lösungsmitteln ist die Untersuchung in trockenem Methanol durchgeführt worden. Leider musste wegen des tiefen Siedepunkts von Methanol bei Temperaturen gearbeitet werden, bei denen die Ausbeute an Dimeren recht gering ist. Um trotzdem genügend grosse Mengen an $\text{Ir}_2\text{Cl}_6\text{P}_4$ zu erhalten, mussten stark konzentrierte Lösungen von Na_3IrCl_6 in Methanol verwendet werden.

In der folgenden Figur ist die Abhängigkeit der Dimerenausbeute von der Menge zugefügter konz.Salzsäure.

Die Präparativen Parameter waren:

Ausgangsverbindungen	: Na_3IrCl_6 , PCyhx_3
Lösungsmittel	: Methanol (trocken) (25 ml)
Stöchiometrisches Verhältnis:	Na_3IrCl_6 / PCyhx_3 1 : 2
Reaktionsdauer	: 24 h
Temperatur	: 65°C

Fig: Anteile des Dimeren $\text{Ir}_2\text{Cl}_6(\text{PCyhx}_3)_4$ bezogen auf die totale
Produktenmasse in Abhängigkeit von der Menge zugefügter
konz. HCl



Bei einer hohen Konzentration an HCl dürfte die Bildung von $\text{H} [\text{IrCl}_4 (\text{PCyhx}_3)_2]$ der Entstehung des Brückenkomplexes zunehmend konkurrieren. Kleine Mengen an HCl bzw. " H^+ " können dagegen die Bildung von Chlorbrücken fördern, da alle störenden Hydrolyseeffekte in CH_3OH klein sind.

4.3. Spektroskopische Untersuchungen des Brückenkomplexes



4.3.1. ^1H -entkoppeltes ^{31}P -NMR-Spektrum

Das Spektrum in CDCl_3 zeigt nur ein Signal bei $\delta = 41$ ppm. (Die Verschiebung bezieht sich auf eine 85% - H_3PO_4 - Lösung).

Dieser Befund stützt die Annahme, dass das Dimere entweder in der Form A oder in der Form B vorliegen muss. Aus sterischen Gründen scheint aber A stark bevorzugt.

4.3.2. FIR - Spektrum

Das FIR - Spektrum zeigt starke Banden bei 315 cm^{-1} sowie 282 cm^{-1} , die man den Ir-Cl-Schwingungen zuordnen kann. Die analogen Banden findet man beim Komplex mer - $\text{Ir}(\text{PPr}_3^{\text{n}})_3 \text{Cl}_3$ bei 313 cm^{-1} (trans zu Cl^-) und bei 262 cm^{-1} (trans zu PPr_3^{n}), beim Komplex trans - $\left[\text{PEt}_3\text{H} \right] \left[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2 \right]$ findet man nur eine einzige intensive Bande bei 310 cm^{-1} (3). Daraus kann geschlossen werden, dass die Bande bei 315 cm^{-1} einer trans zu Cl^- stattfindenden Ir-Cl-Schwingung zugeordnet werden kann, wodurch die Struktur A erneut favorisiert wird.

4.3.3. UV - Spektrum

Verglichen mit den Spektren der einfachen Phosphinkomplexe trans - IrCl_4P_2 fällt ein wesentlicher Unterschied auf : Das Auftreten einer intensiven Absorption bei $30,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, deren Ausläufer bis in den sichtbaren Bereich reicht und zusammen mit den gegenüber den einfachen Komplexen rot verschobenen d-d-Uebergängen für die intensive Färbung der dimeren Komplexe verantwortlich ist.

Stellvertretend für alle Brückenkomplexe, deren Spektren praktisch identisch sind, werden hier die Banden des Spektrums von $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 (\text{PBU}_3^{\text{t}})_4$ angeführt.

Tabelle XII : Das Spektrum von $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 (\text{PBU}_3^{\text{t}})_4$ bei 80K (LM DMB/Pentan 8:3)

I	II	III	IV	V	VI	Banden- nummer
3080	2600	1450	10520	18600	21040	Extinktions- koeffizient
30,3	31,25	35,7	38,5	43,9	46,5	Wellenzahl der Bande in 10^3cm^{-1}

Da im Falle der Dimere zu wenig Untersuchungsmaterial zur Verfügung steht, lässt sich eine zweifelsfreie Zuordnung der Banden nicht durchführen. Von grossem Interesse ist jedoch die Bandengruppe I - III, durch die sich die Spektren der Dimere deutlich von den Spektren der einfachen Ir(III)-Komplexe unterscheiden.

Diese Unterschiede sind möglicherweise auf das Auftreten von langwelligen π - Anregungen des Typs $\pi_u \longrightarrow \left[R_s + s + R_s + s \right]$, an denen die Brückenliganden beteiligt sind, zurückzuführen.

5. PRAEPARATIVER TEIL

Im folgenden Teil wird über die Präparation der untersuchten Komplexe berichtet. Im Mittelpunkt stehen natürlich die neuen Synthesen (z.B. $(\text{NH}_4)_3 \text{Ir} (\text{S}_5)_3$, $\text{trans}-[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2 (\text{en})_2] (\text{ClO}_4)_3$, $\text{trans}-[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2 (\text{DTH})_2] (\text{ClO}_4)_3$) bzw. modifizierte Synthesevorschriften von bereits früher synthetisierten Komplexen.

In diesem Teil enthalten sind ergänzende Untersuchungen (^{31}P -NMR, TG, Leitfähigkeitsmessung), die im Hinblick auf eine einwandfreie Identifikation der untersuchten Verbindungen vorgenommen worden sind.

5.1. Darstellung der Komplexe

Alle Experimente wurden unter einer Schutzatmosphäre von trockenem Stickstoff durchgeführt. Entsprechend ist mit entlüfteten Lösungsmitteln und mit N_2 gefüllten Reaktionsgefäßen gearbeitet worden.

Folgende Ausgangsverbindungen sind verwendet worden:

- Na_3IrCl_6 (von der Fa Strem bezogen)
- $\text{H}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (von der Fa FLUKA)
- Organische Phosphine (von der Fa Strem)
- Amine von der Fa FLUKA wurden durch Destillation unter N_2 unmittelbar vor der Synthese gereinigt.
- Schwefelliganden (von der Fa Bioorganics)
Diese Liganden sind ebenfalls vor dem Gebrauch destilliert worden.
- 2-Methoxyäthanol (von der Fa FLUKA)
Durch Rückflussverfahren mit Mg-Spänen getrocknet und anschließend unter N_2 destilliert.
- $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$ (von der Fa FLUKA)

5.2. Synthesevorschriften

5.2.1. Komplexe des Typs $\text{trans} - \text{K} [\text{IrX}_4\text{P}_2]$

a) $\text{trans} - \text{Na} [\text{IrCl}_4 (\text{PEt}_3)_2]$

0,7 mMole Na_3IrCl_6 werden in 20 ml trockenem Methanol gelöst. Unter

lebhaftem Rühren werden portionenweise 1,6 mMol Triäthylphosphin hinzugefügt. Gleichzeitig wird das Reaktionsgemisch auf 60° erwärmt. Nach 2 Stunden wird die Lösung eingeeengt und durch Zugabe von Benzol das rosarote Produkt ausgefällt. Dieses wird aus einem Gemisch Methylenchlorid / Äther (1 : 1) umkristallisiert. Schmelzpunkt : 245°C.

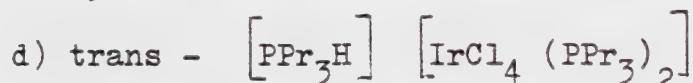


Analog a). Umkristallisation aus Methylenchlorid / Ethanol (1 : 2)



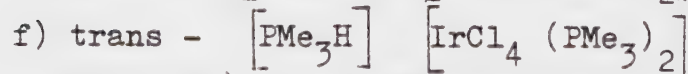
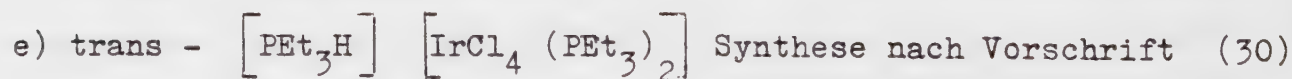
Analog a). Reaktion aber während 3 h durchgeführt. Produkt fällt ohne Zugabe eines Fällungsmittels aus. Umkristallisation erfolgt in einem Gemisch Chloroform / Cyclohexan 2 : 1 .

^{31}P - NMR ergibt eine Verschiebung von 38 ppm gegenüber 85% H_3PO_4 . Schmelzpunkt : 292°C.

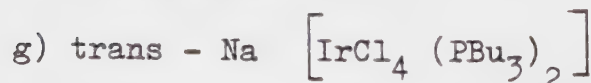


0,6 mMol H_3IrCl_6 (= 266 mg) werden in 20 ml 2-Methoxyäthanol gelöst. Die Lösung wird leicht erwärmt. Anschliessend werden 200 μl konz. HCl zugefügt. Anschliessend wird portionenweise PPr_3 eingespritzt, total 2 mMol. Unmittelbar darauf wird das Reaktionsgemisch rasch auf 110°C erwärmt und während 1 h reagieren gelassen. Nach der Reaktion wird die intensiv rot gewordene Lösung langsam abgekühlt, worauf rosarote Kristalle - das Produkt - auszufallen beginnen. Umkristallisation in Chloroform.

^{31}P -NMR ergibt zwei leicht strukturierte Peaks bei 36,2 ppm und 24 ppm . Schmelzpunkt 231°C.

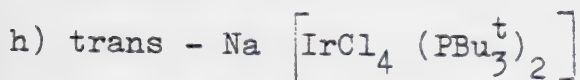


Analog d). Die Umkristallisation erfolgt in Methanol/Aceton 2 : 1. Schmelzpunkt 195°C.



0,4 mMol $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 20 ml Wasser gelöst. 0,5 ml 3N HCl werden zugefügt. Unter kräftigem Rühren werden 0,9 mMol PBu_3 zugetropft. Nach und nach wird das Reaktionsgemisch mit

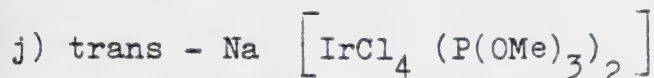
2 ml 2-Methoxyäthanol versetzt und gleichzeitig auf 100°C erhitzt. Nach 3 h Reaktionszeit wird die Lösung bis auf 10 ml eingengt und nochmals mit 3 ml 2-Methoxyäthanol versetzt. Anschließend lässt man das Reaktionsgemisch noch 2 Stunden bei 100°C reagieren. Dann wird die tiefrot gefärbte Lösung etwas eingengt und abgekühlt. Im Kühlschrank fallen nach 2 Tagen rote Plättchen - das Produkt - aus. Die Umkristallisation erfolgt in Aceton.



Analog g). Umkristallisation erfolgt in Aceton/Cyclohexan 1 : 1



Analog g).

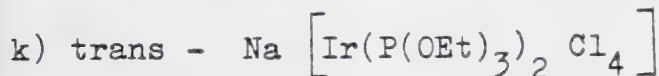


0,5 mMol Na_3IrCl_6 werden in 20 ml trockenem Methanol gelöst.

1,2 mMol $\text{P}(\text{OMe})_3$ werden sehr langsam (wichtig!) zugefügt.

(Tropfenweise während 45 min.) Gleichzeitig wird die Lösung auf 40°C erwärmt. Nachdem die ganze Phosphit-Menge zugegeben worden ist, werden 200 μl HCl beigemischt. Anschliessend erfolgt die Reaktion bei 60°C während 5 Stunden. Nach dieser Zeit kann das Produkt mit Benzol aus dem Reaktionsgemisch gefällt werden. Die Umkristallisation erfolgt in Methanol.

Schmelzpunkt : 282°C (Zersetzung).



0,5 mMol $\text{Na}_3\text{IrCl}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ werden in 15 ml H_2O gelöst. Die Lösung

wird durch die Zugabe von 200 μl konz. HCl angesäuert. Danach werden langsam 1,1 mMol Ligand zugefügt und das Reaktionsgemisch auf 90°C erhitzt. Nach 4 Stunden beginnen die ersten dunkelroten Kristalle des Produkts auszufallen. Die Ausbeute kann durch Ausfällen mit Aceton erhöht werden. Die Umkristallisation erfolgt in Aethanol.



Analog k). Reaktion findet aber in Methanol statt.



In einem Zweiphasengemisch aus 10 ml H_2O und 10 ml Benzol werden 0,4 mMol Na_3IrCl_6 und 1mMol PMe_2Ph gelöst. Unter ständigem Rühren lässt man das Gemisch bei 70°C 8 Stunden lang reagieren. Nach dieser Zeit hat sich die Benzolphase rot gefärbt. Anschließend werden 200 μl HCl (3N) zugefügt und die Lösung durch Ueberleiten von N_2 eingeeengt. Dabei verdampft das flüchtigere Benzol vollständig. Gleichzeitig beginnen sich in der wässrigen Phase Produktkristalle abzuscheiden. Diese werden in Propanol umkristallisiert.

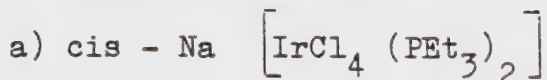


0,6 mMol Na_3IrBr_6 werden in 15 ml Aceton-Wasser-Gemisch (wichtig!) gelöst. 1,3 mMol PEt_3 werden hinzugefügt und die Lösung während 10 Stunden auf 55°C erhitzt. Nach der Reaktion wird die orange Lösung eingeeengt und das Produkt durch langsame Zugabe von Pentan ausgefällt. Der Niederschlag wird filtriert, gewaschen und aus Aethanol umkristallisiert.

Analog werden auch die Komplexe

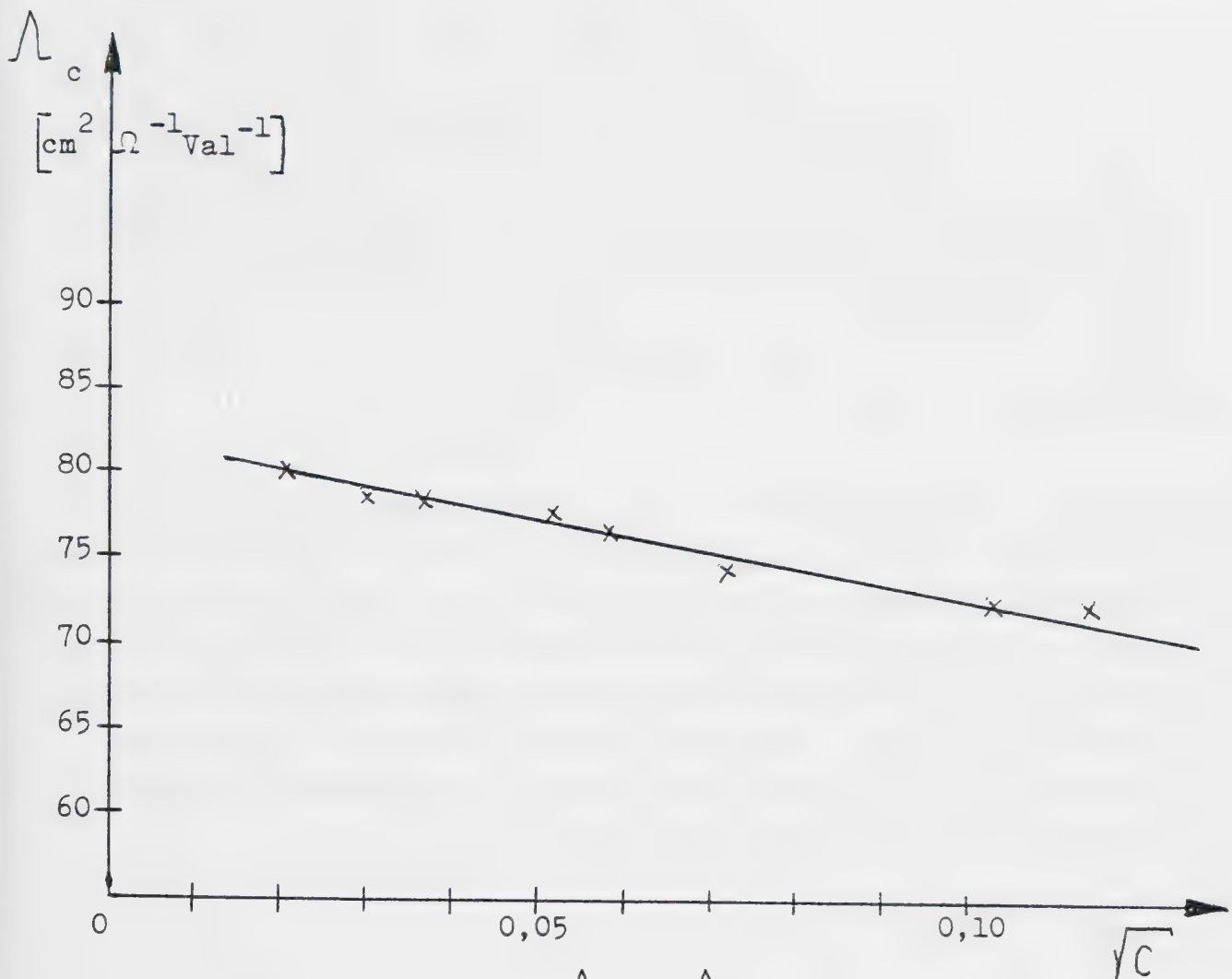
trans - Na $\left[\text{IrBr}_4 (\text{PMe}_3)_2 \right]$ und trans - Na $\left[\text{IrBr}_4 (\text{PPr}_3)_2 \right]$ hergestellt.

5.2.2. Komplexe des Typs cis - K $\left[\text{IrX}_4\text{P}_2 \right]$



Wird trans Na $\left[\text{IrCl}_4 (\text{PEt}_3)_2 \right]$ in feuchtem Ethanol gelöst und die Lösung während 72 Stunden unter Rückfluss gekocht, so entsteht das cis-Isomere, das gelb ist und offenbar bei kleineren Phosphinen die thermodynamisch stabilere Form darstellen. Auch alle anderen cis-Komplexe sind auf analoge Weise hergestellt worden. Die Umkristallisation erfolgte in Ethanol. Die Leitfähigkeitsmessung des Komplexes cis - Na $\left[\text{IrCl}_4 (\text{PEt}_3)_2 \right]$ in Nitromethan ergab für unendliche Verdünnung eine Äquivalentleitfähigkeit

Λ_o von $82,2 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ Val}^{-1}$



Die recht geringe Steigung $\frac{\Lambda_o - \Lambda_c}{c}$ weist eindeutig (der kleine Wert für Λ_o weist ebenfalls darauf hin) auf einen 1 : 1-Elektrolyten hin.

5.2.3. Komplexe des Typs mer - IrX_3P_3

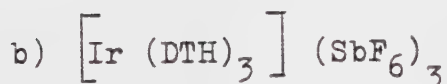
Alle diesen Komplexe sind nach den Vorschriften von (31), (5) hergestellt worden.

5.2.4. Andere Komplexe

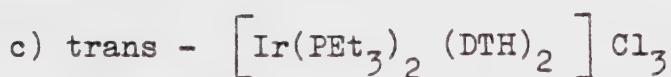
a) $(\text{NH}_4)_3 \text{Ir}(\text{S}_5)_3$

Zu 100 ml 30%-iger Lösung von $(\text{NH}_4)_2 \text{S}$ werden 2,1 g S zugefügt. Das Gemisch wird unter kräftigem Rühren leicht erwärmt.

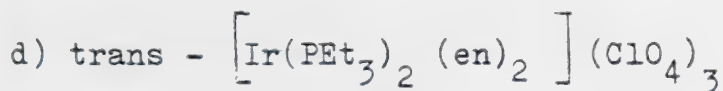
Nach 12 Stunden hat sich die Lösung intensiv rot gefärbt (Bildung von $(\text{NH}_4)_2 \text{S}_5$). Der überschüssige Schwefel wird abfiltriert. Zum roten Filtrat (auf 20 ml eingeeengt) wird solange unter kräftigem Rühren $(\text{NH}_4)_3 \text{IrCl}_6$ zugefügt, bis die Farbe der Lösung nach grüngelb umgeschlagen ist. Dann lässt man das Reaktionsgemisch im Kühlschrank mehrere Tage bei 0°C stehen. Nach dieser Zeit sind grünliche Kristalle von $(\text{NH}_4)_3 \text{Ir} (\text{S}_5)_3$ ausgefallen. Umkristallisation erfolgt in H_2O / Aethanol 1 : 1 . Zersetzung wird bei 161°C beobachtet.



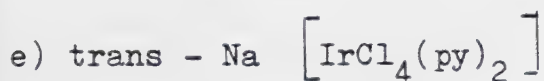
0,5 mMol Na_3IrCl_6 werden in 15 ml H_2O gelöst. 1,5 (genau) mMol Dithiahexan werden langsam zugegeben. Unter Lichtausschluss versetzt man das Reaktionsgemisch anschliessend mit 1,6 mMol Ag-Antimonat. Das Gemisch wird 5 Stunden unter Rückfluss gekocht und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird eingedampft und der Rückstand wird mit trockenem Aethanol extrahiert. Zugabe von Aether führt zur Fällung des Produkts. Die Umkristallisation erfolgt in Methanol. Zersetzung erfolgt bei 160°C .



185 mg trans - Na $\left[\text{Ir} \text{Cl}_4 (\text{PEt}_3)_2 \right]$ werden in Aethanol (20 ml) gelöst. Die Lösung wird durch $200 \mu\text{l}$ HCl angesäuert. Anschliessend werden $280 \mu\text{l}$ 2,5-Dithiahexan zugefügt (Ueberschuss). Das Reaktionsgemisch wird während 72 Stunden bei 50°C gerührt. Achtung: Zu hohe Temperaturen führen zur Phosphinabspaltung und zur cis-Umwandlung des trans-Komplexes. Nach der Beendigung der Reaktion lässt man den Alkohol abdampfen. Den öligen Rückstand versetzt man mehrere Male mit Pentan, das jeweils vorsichtig abdekantiert werden muss. Anschliessend extrahiert man das Produkt mit leicht angesäuertem Wasser (1 ml 3N HCl in 100 ml Wasser). Das Wasser wird abgedampft und der Rückstand in Methanol umkristallisiert. Das Produkt ist ein oranges Pulver. Zersetzung oberhalb 140°C .



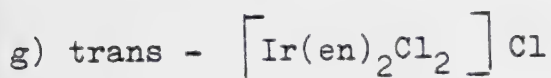
90 mg trans - Na $\left[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2 \right]$ werden in 20 ml Aethanol gelöst. Die Lösung wird durch 200 μl HClO_4 angesäuert. Anschließend erfolgt eine langsame Zugabe von Ethylendiamin (100 μl). In der gleichen Zeit gibt man in die Lösung AgClO_4 in Ueberschuss (Kolbeninhalt vor Licht schützen!). Das Gemisch wird nun 12 Stunden unter Rückfluss gekocht. Danach wird filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt und das Produkt wird durch eine langsame Zugabe von Aceton ausgefällt. Die Umkristallisation erfolgt in Methanol.



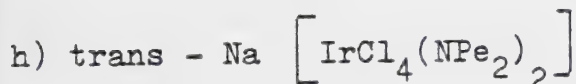
Synthese nach Vorschrift (32)



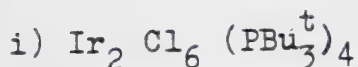
Analog zu e). Umkristallisation aus Aceton.



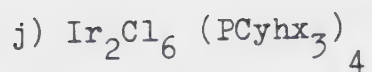
Synthese nach Vorschrift (26)



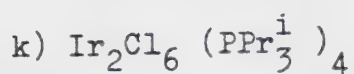
Synthese analog e). Anfangs wird die Lösung aber leicht angesäuert.



0,5 mmol H_3IrCl_6 werden in 15 ml 2-Methoxyäthanol gelöst. 1,1 mmol P^tBu_3 werden auf einmal dazugegeben. Das Gemisch wird auf 90°C erwärmt und bei dieser Temperatur während 4 Stunden gerührt. Danach wird die rotgewordene Lösung auf die Hälfte eingeeengt, worauf dunkelgefärbte (karminrot) Kristalle auszufallen beginnen. Durch Zugabe von trockenem Aethanol wird die Fällung vervollständigt. Das Produkt wird in Aethanol / Pentan 1 : 1 umkristallisiert.



Synthese analog zu i).



Synthese analog zu i).

Ausfällung durch Zugabe von Methanol. Umkristallisation in
EtOH /Aceton 1 : 1 .

5.3. Mikroanalytische Daten der hergestellten Komplexe

Komplex	C(%) theor.	C(%) gef.	H(%) theor.	H(%) gef.
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$	14,15	13,92	3,56	3,46
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$	24,29	24,40	5,10	5,41
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PPr}_3)_2]$	31,91	31,76	6,25	6,31
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PBu}_3^{\text{n}})_2]$	37,85	38,02	7,15	7,18
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PBu}_3^{\text{t}})_2]$	37,85	37,98	7,15	7,32
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PCyhx}_3)_2]$	47,11	47,20	7,25	7,28
trans- $[\text{PMe}_3\text{H}][\text{IrCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$	19,19	18,94	5,01	5,03
trans- $[\text{PEt}_3\text{H}][\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$	31,36	31,41	6,72	6,80
trans- $[\text{PPr}_3^{\text{n}}\text{H}][\text{IrCl}_4(\text{PPr}_3^{\text{n}})_2]$	39,75	39,52	7,91	7,86
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{P(OMe)}_3)_2]$	11,91	11,94	3,00	3,02
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{P(OEt)}_3)_2]$	20,91	20,62	4,39	4,28
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{CYPO})_2]$	18,39	18,41	2,78	2,90
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_2\text{Ph})_2]$	30,34	30,40	3,50	3,50
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PMe}_3)_2]$	14,15	14,21	3,56	3,52
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PEt}_3)_2]$	24,29	24,41	5,10	5,17
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PPr}_3^{\text{n}})_2]$	31,91	32,07	6,25	6,29
cis-Na $[\text{IrCl}_4(\text{PBu}_3^{\text{n}})_2]$	37,85	37,88	7,15	7,24

Komplex	C(%) theor.	C(%) gef.	H(%) theor.	H(%) gef.
trans- $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{DTH})_2]\text{Cl}_3$	29,24	29,42	6,14	6,16
trans- $[\text{Ir}(\text{PEt}_3)_2(\text{en})_2](\text{ClO}_4)_3$	22,80	22,91	5,02	5,13
trans- $[\text{Ir}(\text{DTH})_3](\text{SbF}_6)_3$	18,14	18,12	3,81	3,84
trans-Na $[\text{IrBr}_4(\text{PMe}_3)_2]$	10,49	10,55	2,64	2,69
trans-Na $[\text{IrBr}_4(\text{PEt}_3)_2]$	18,69	18,54	3,92	3,94
trans-Na $[\text{IrBr}_4(\text{PPr}_3^n)_2]$	25,28	25,33	4,95	5,02
trans- $\text{Ir}_2\text{Cl}_6(\text{PBu}_3^t)_4$	40,99	41,08	7,74	7,73
trans- $\text{Ir}_2\text{Cl}_6(\text{PCyhx}_3)_4$	50,31	50,14	7,73	7,69
mer- $\text{IrCl}_3(\text{PMe}_3)_3$	20,52	20,46	5,17	5,20
mer- $\text{IrCl}_3(\text{PEt}_3)_3$	33,11	33,20	6,95	7,04
mer- $\text{IrCl}_3(\text{PPr}_3^n)_3$	41,61	41,62	8,15	8,22
mer- $\text{IrCl}_3(\text{PBu}_3^n)_3$	47,75	47,68	9,02	9,08
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{py})_2]$	23,31	23,25	1,96	1,86
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{pic})_2]$	26,53	26,70	2,60	2,65
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{NPe}_2)_2]$	35,88	35,94	6,62	6,70
trans-Na $[\text{IrCl}_4(\text{SBu}_2^t)_2]$	29,58	29,36	5,59	5,52

5.4. Aufnahmetechnik und verwendete Instrumente

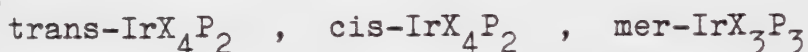
Die Aufnahme der UV-Spektren erfolgte unter Stickstoff mit dem Gerät "Beckman DK 2a", das mit dem Tieftemperaturzusatz LC-1-110 der Firma Air Products ausgestattet war. Es wurden nur Lösungsmittel mit ausgesprochener spektralphotometrischer Reinheit verwendet (von den Firmen Merck und Fluka).

Als glasbildende Lösungsmittel wurden Aethanol-Methanol (5 : 1), Methanol-Wasser (9 : 1) sowie 2,2-Dimethylbutan/n-Pentan (8 : 3) verwendet.

Für Messungen im fernen Infrarot diente das Fourier-Spektrophotometer FS 720 der Firma Beckman.

6. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit stand die Herstellung von Ir(III)-Komplexen mit σ -Donor-Liganden sowie die Interpretation ihrer UV-Spektren im Mittelpunkt. Um eine möglichst konsistente Interpretation zu erreichen, wurden solche Komplexe gewählt, die relativ stabil und in vielen Lösungsmitteln leicht löslich sind, die daneben reproduzierbar herzustellen und eindeutig charakterisierbar sind. Schliesslich wurde auch beachtet, dass zu jedem untersuchten Komplex möglichst viele vergleichbare Komplexe existieren. Viele Komplexe der folgenden Typen erfüllen diese Anforderungen weitgehend:



Die Spektren dieser und ähnlicher Komplexe ergaben folgende Erkenntnisse:

- Bei allen Phosphin- und Sulfidkomplexen treten totalsymmetrische, chromophor umhüllende Akzeptororbitale auf, die überwiegend als Linearkombinationen von 4s des Phosphors bzw. Schwefels aufzufassen sind. Diese Akzeptororbitale treten als Konkurrenten der σ -antibindenden d(Ir)-Orbitale auf und dürften kaum an der Stabilität der Ir-P- bzw. Ir-S-"Bindung" beteiligt sein.
- Anregungen der d(Ir)-Elektronen werden zum Teil beobachtet, und dann nur die verbotenen. Es treten keine Hinweise auf, die die Annahme intensiver d(Ir)-Anregungen stützen würden.
- Die Anregungen von σ (P) und σ (S) liegen energetisch höher als π (Cl), an ähnlicher Stelle aber wie π (Br). π (Br) liegt dabei um $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ höher als π (Cl).
- Phosphine führen zu einer geringeren d-d-Aufspaltung als Amine, wenn auch insbesondere das leere dz^2 (Ir) durch $4s(\text{P}) + 4s(\text{P})$ zusätzlich destabilisiert wird.
- Die unbesetzten "d-Orbitale" sowie die π (X) - LCAOs sind die wichtigsten Stabilitätsfaktoren der Bindungen in den hier besprochenen Ir(III)-Komplexen.
- Normal-ETs (σ (P)-, σ (S)-, π (X)-Anregungen) treten auf, aber

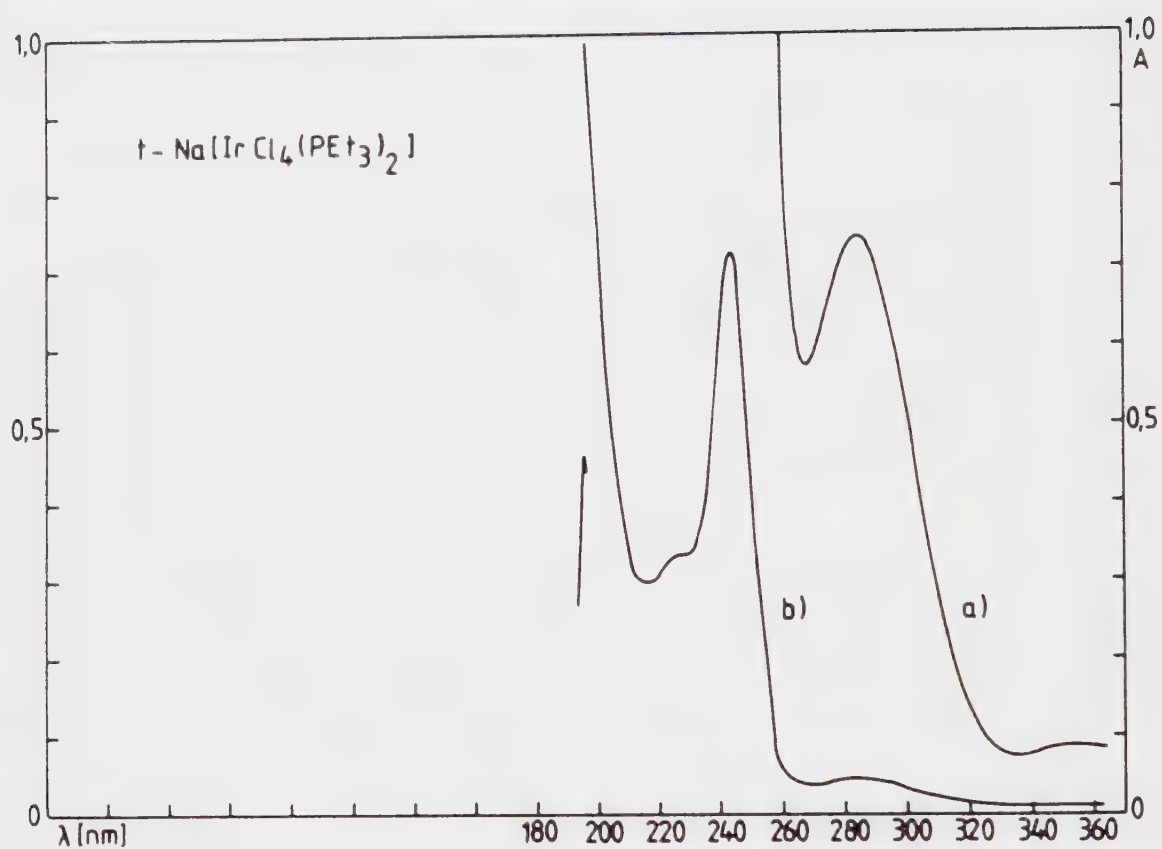
erst nach einem Uebergang mit beträchtlichem ligandinternen Charakter.

Während der Synthese der zu untersuchenden Verbindungen wurden neue Dimere entdeckt und die Bedingungen, die zu ihrer Entstehung führen, untersucht. Auch ihre Spektren wurden aufgenommen (UV, ^{31}P -NMR, FIR).

Zum Schluss der Arbeit wurden einige neue Synthesen sowie modifizierte Varianten bereits bekannter Synthesevorschriften vorgestellt.

ANHANG I

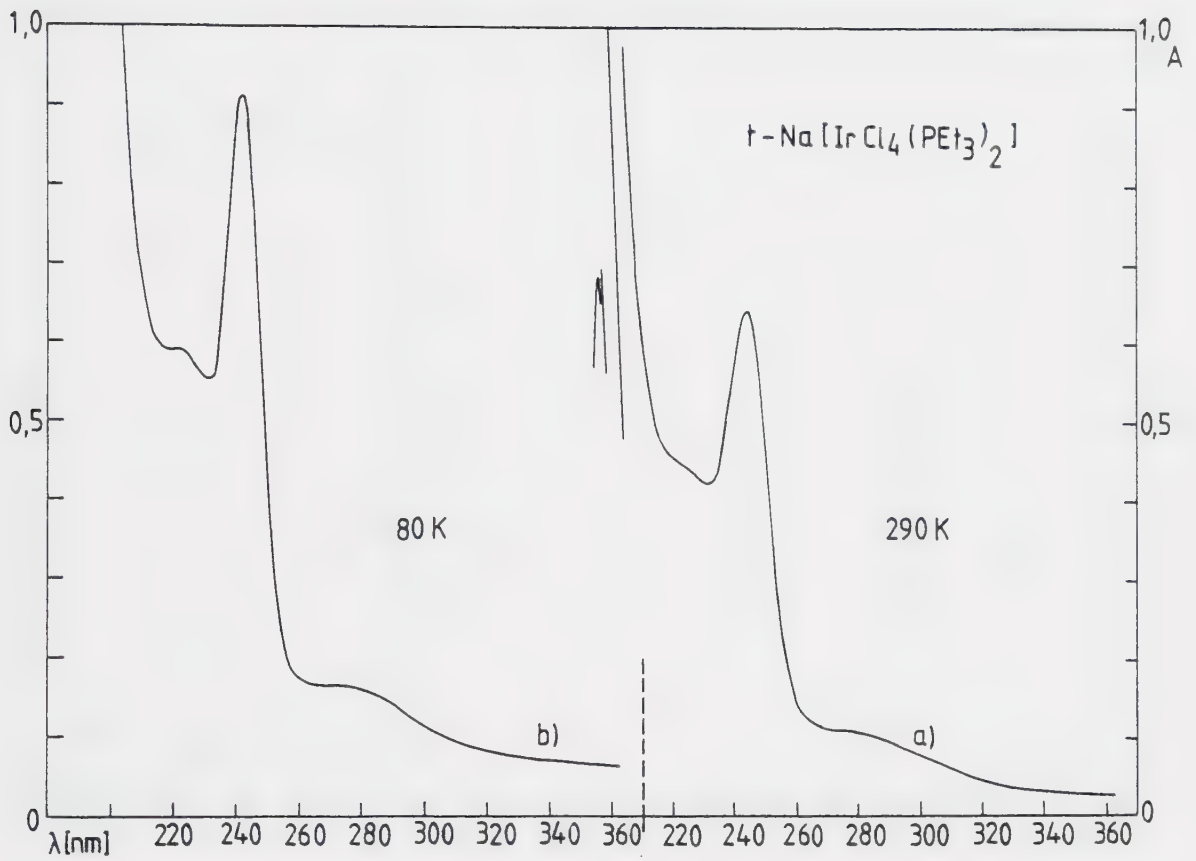
A U S W A H L
wichtiger UV - Spektren



Lösungsmittel : Ethanol

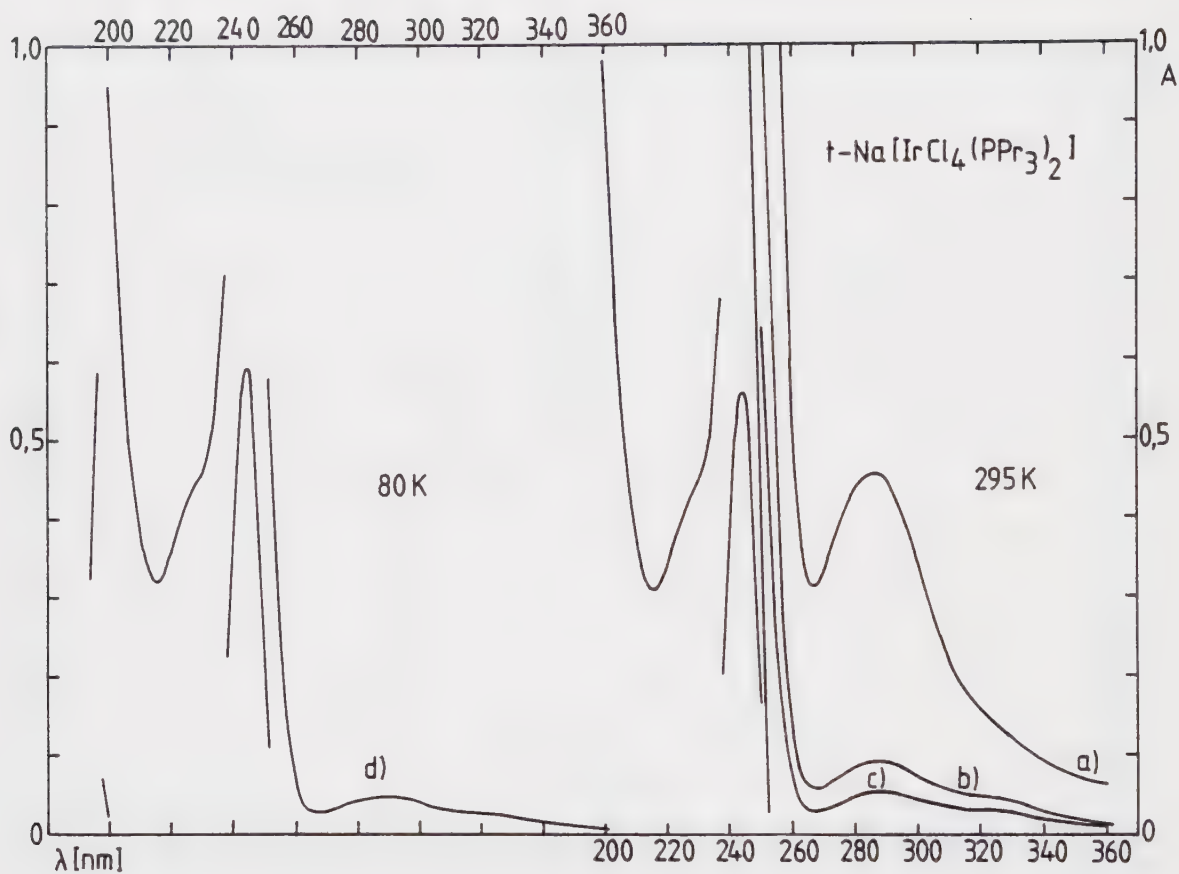
Konzentration : $1,96 \cdot 10^{-2} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)

$6,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)



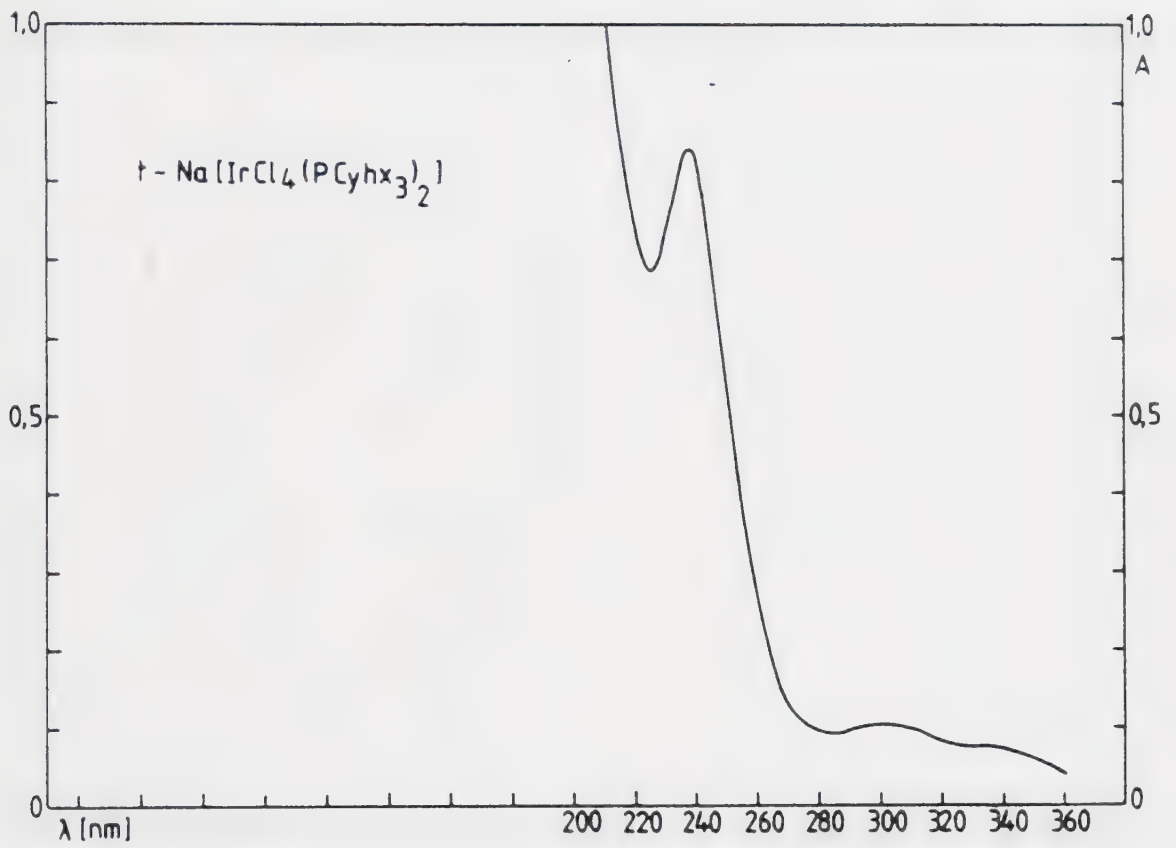
Lösungsmittel : Methanol

Konzentration : $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (a,b)

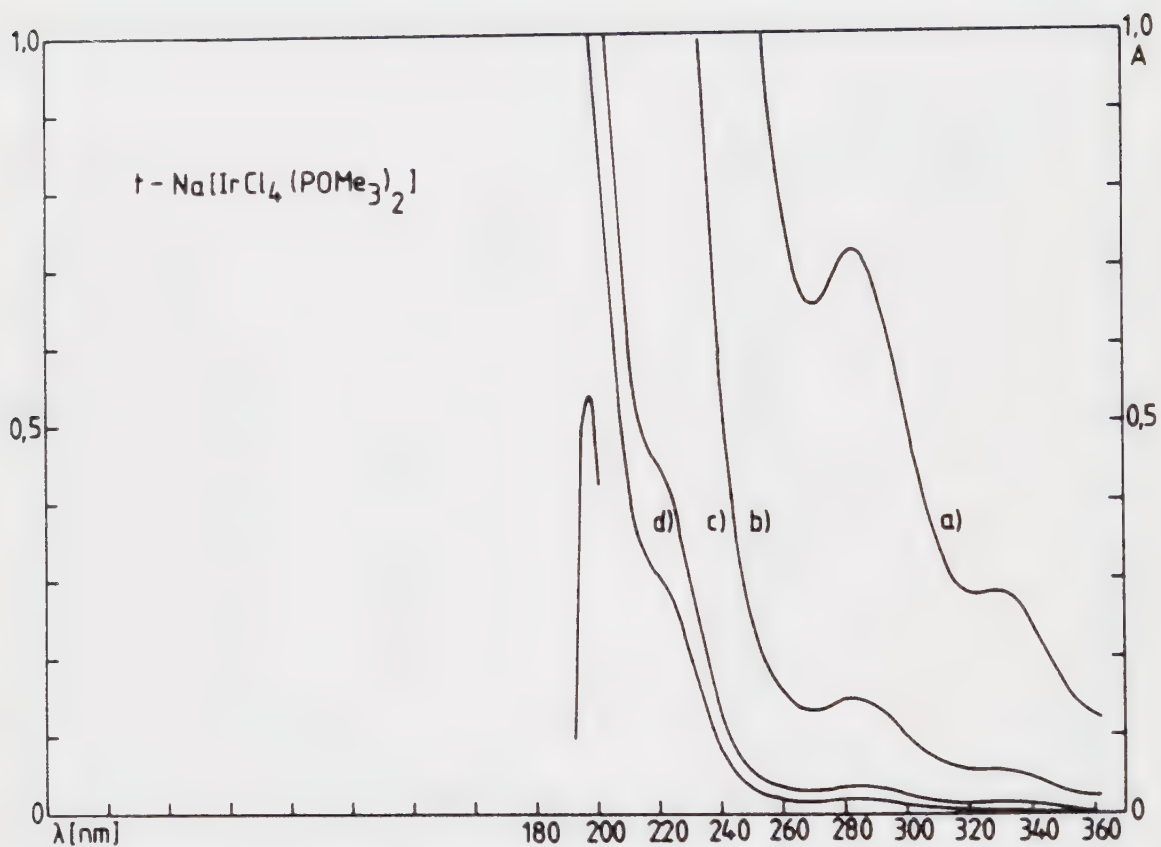


Lösungsmittel : Ethanol

Konzentration : $6 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)
 $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)
 $7,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (c,d)

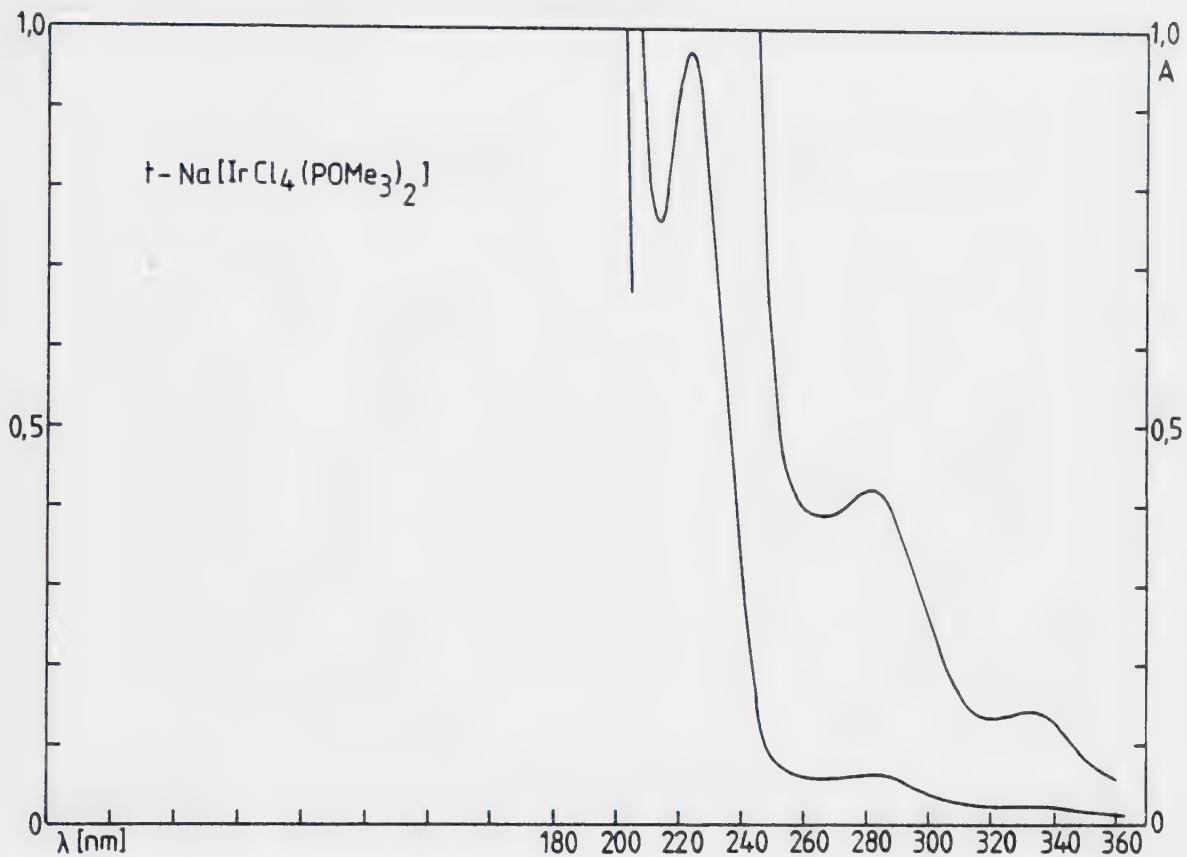


Lösungsmittel : Cyclohexan
Konzentration : $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$



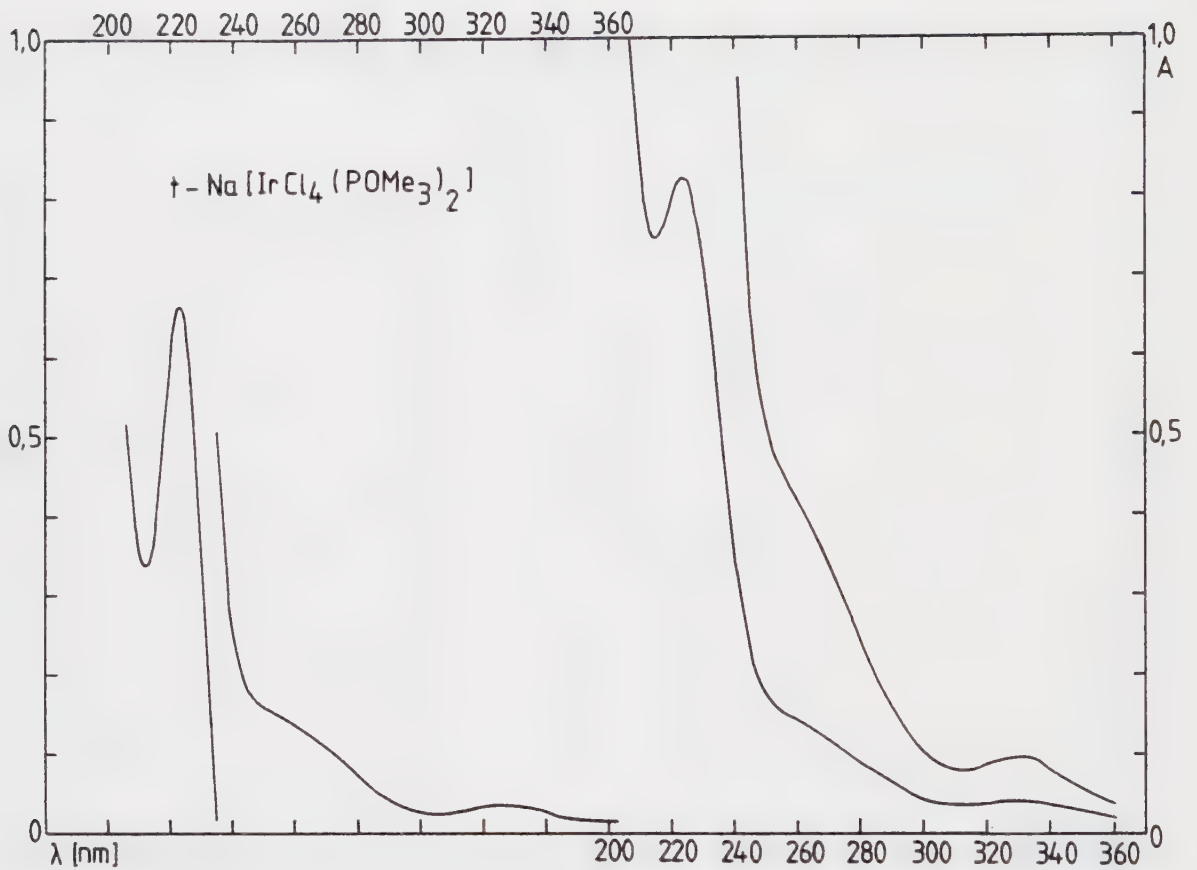
Lösungsmittel : Ethanol

Konzentration : $4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)
 $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)
 $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (c)
 $8,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (d)



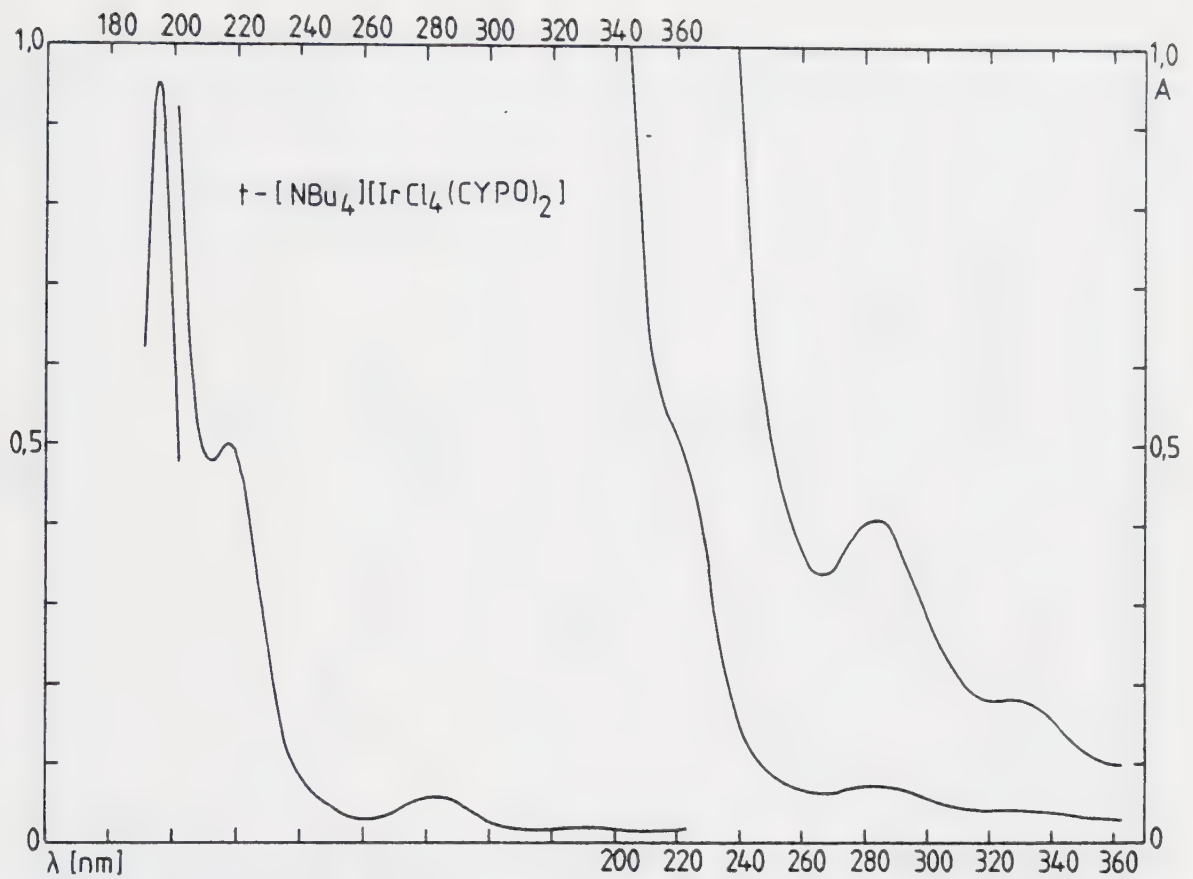
Lösungsmittel : Methanol

Konzentration : $3,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (rechts)
 $9,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$



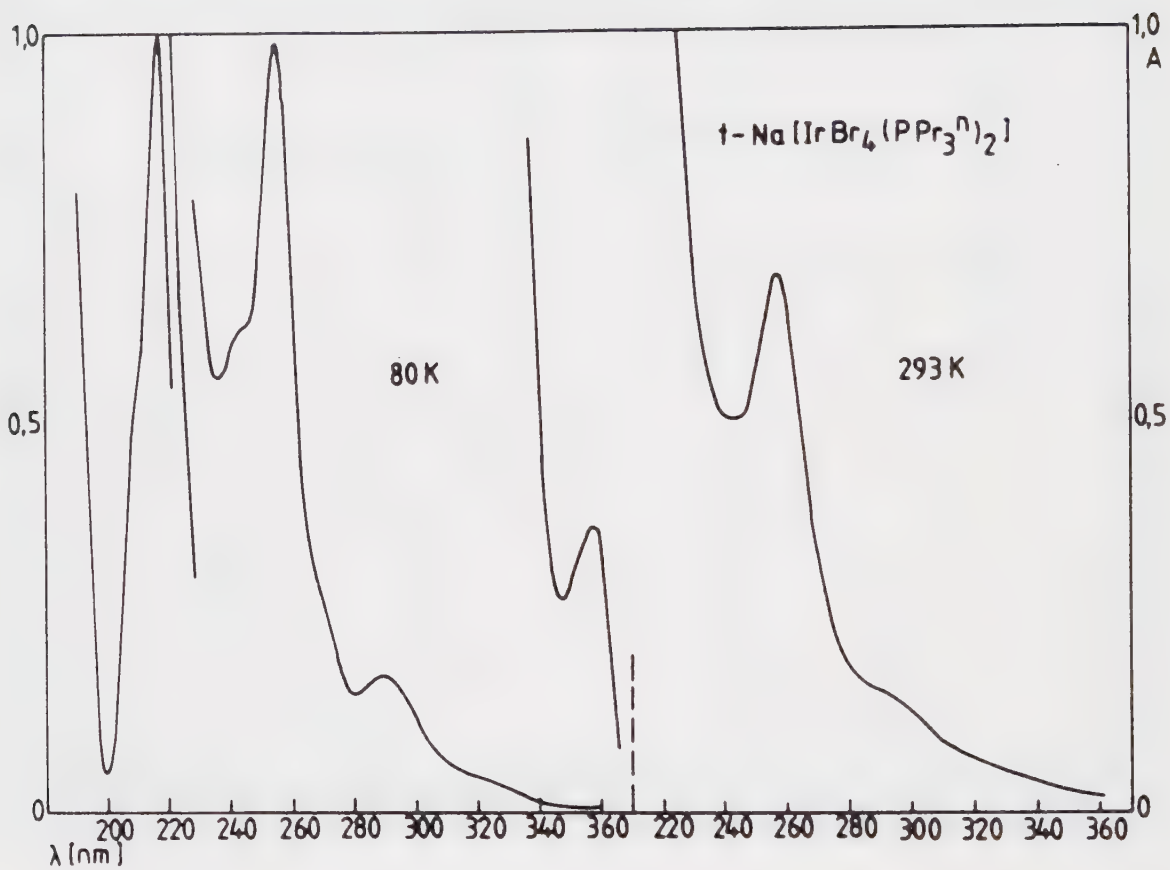
Lösungsmittel : Methanol / Wasser (1 : 1)

Konzentration : $2,8 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (rechts)
 $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$



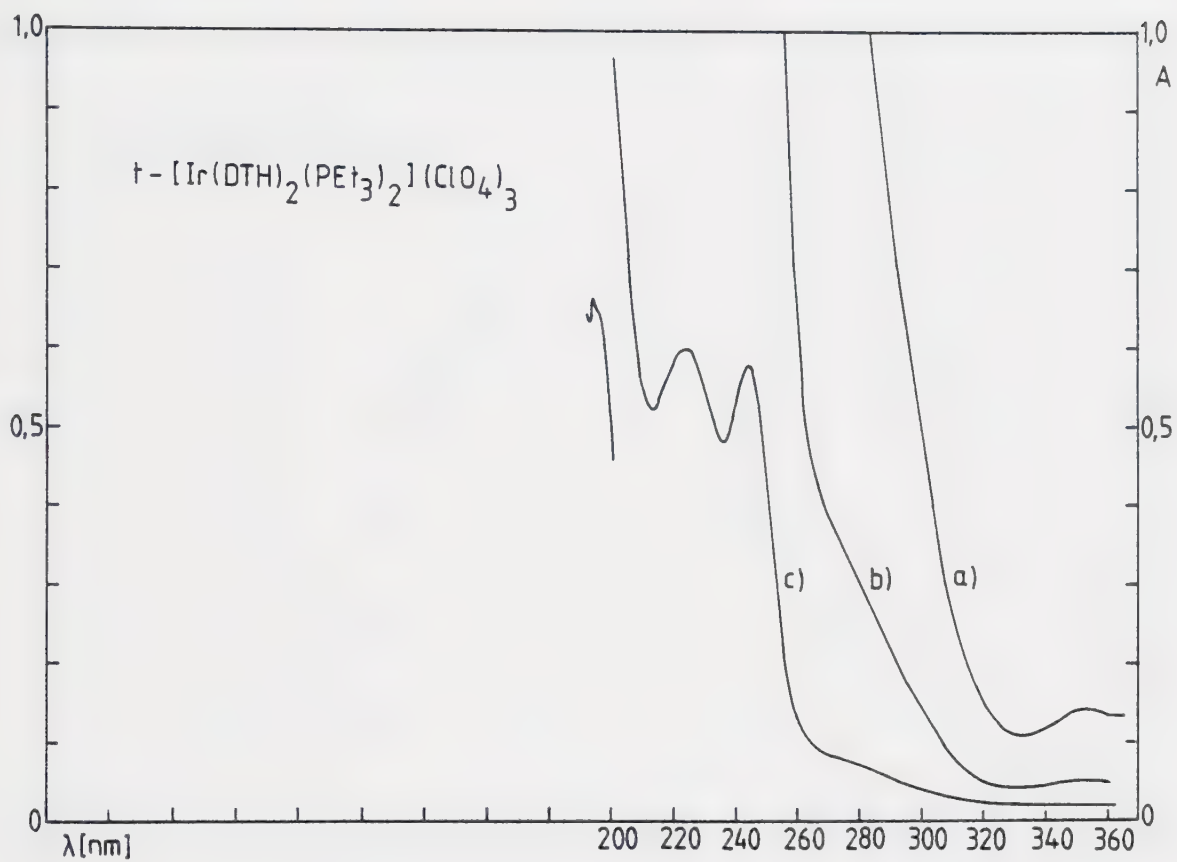
Lösungsmittel : Ethanol

Konzentration : $2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (rechts)
 $8,4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (mitte)
 $8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (links)
 (bei 80K)



Lösungsmittel : Acetonitril

Konzentration : $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (rechts)
 $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (links)
 (bei 80K)

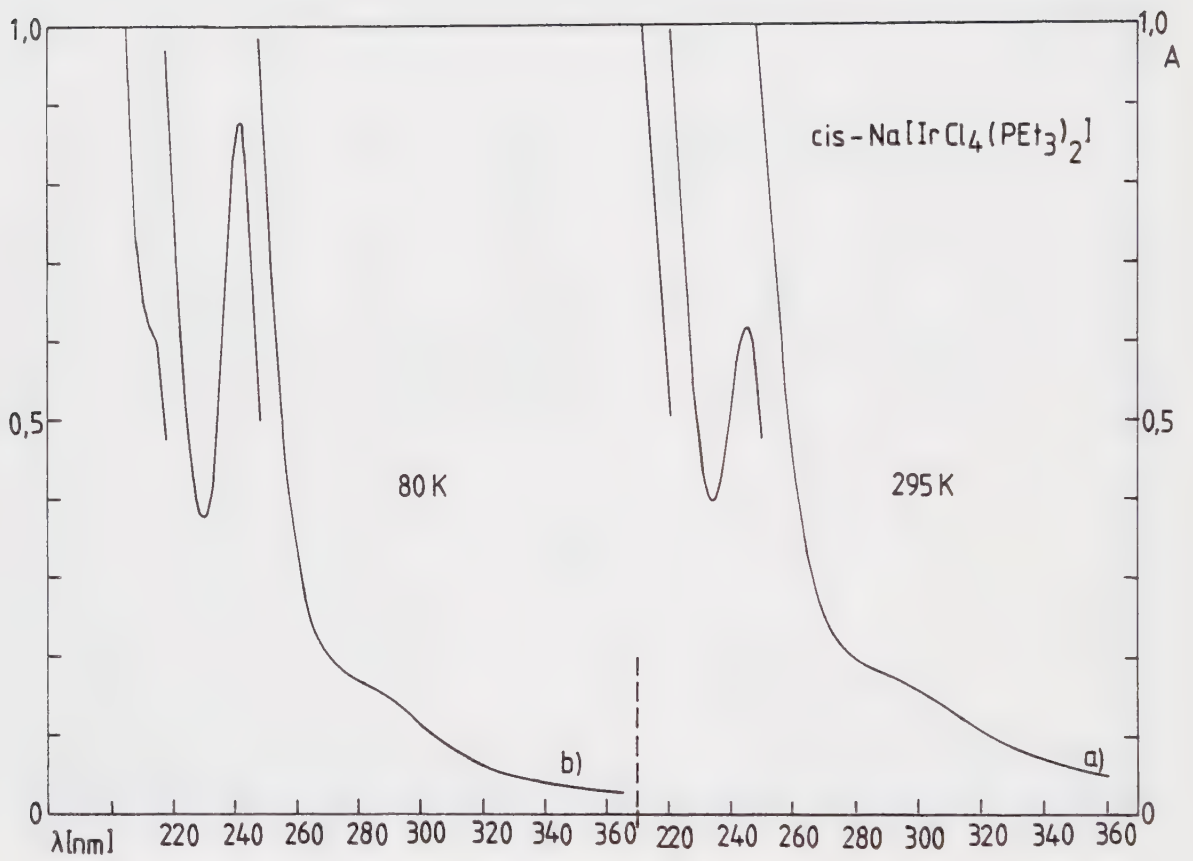


Lösungsmittel : Acetonitril

Konzentration : $1,1 \cdot 10^{-2} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)

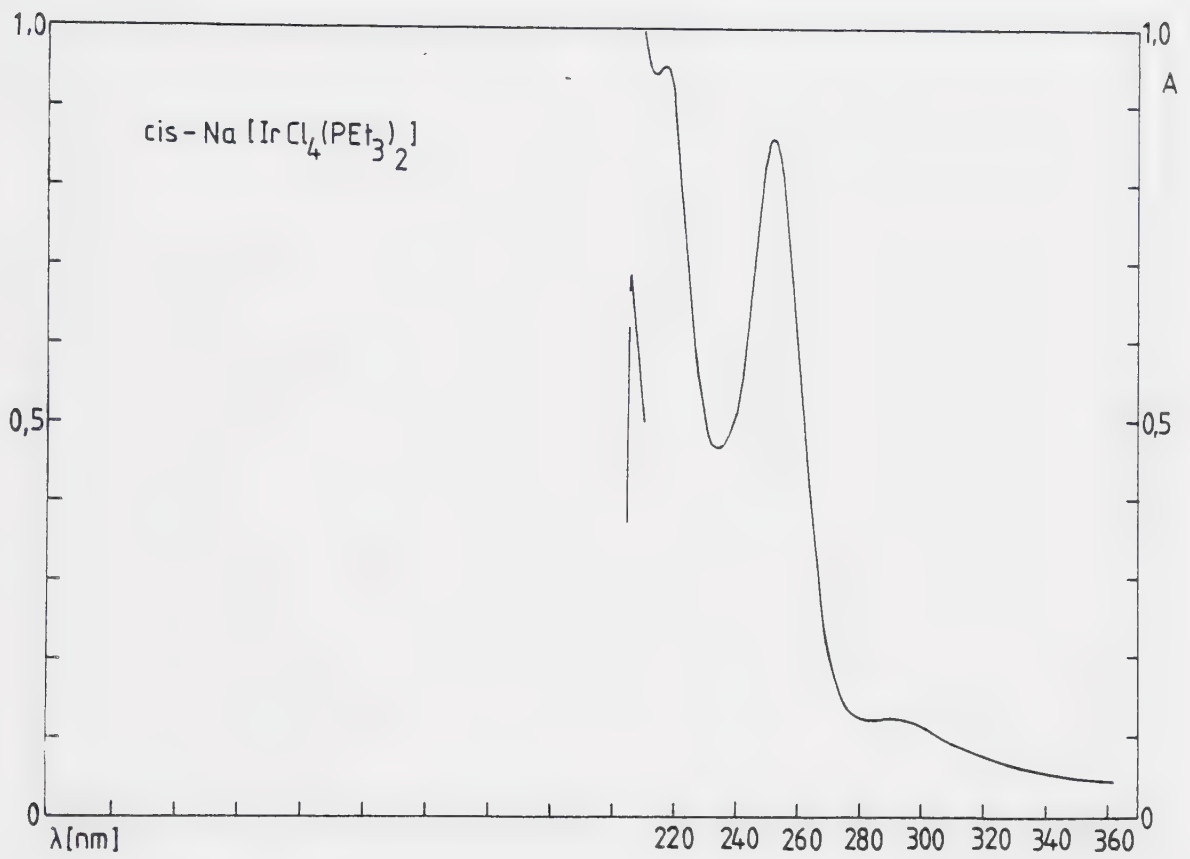
$2,4 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)

$4,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (c)

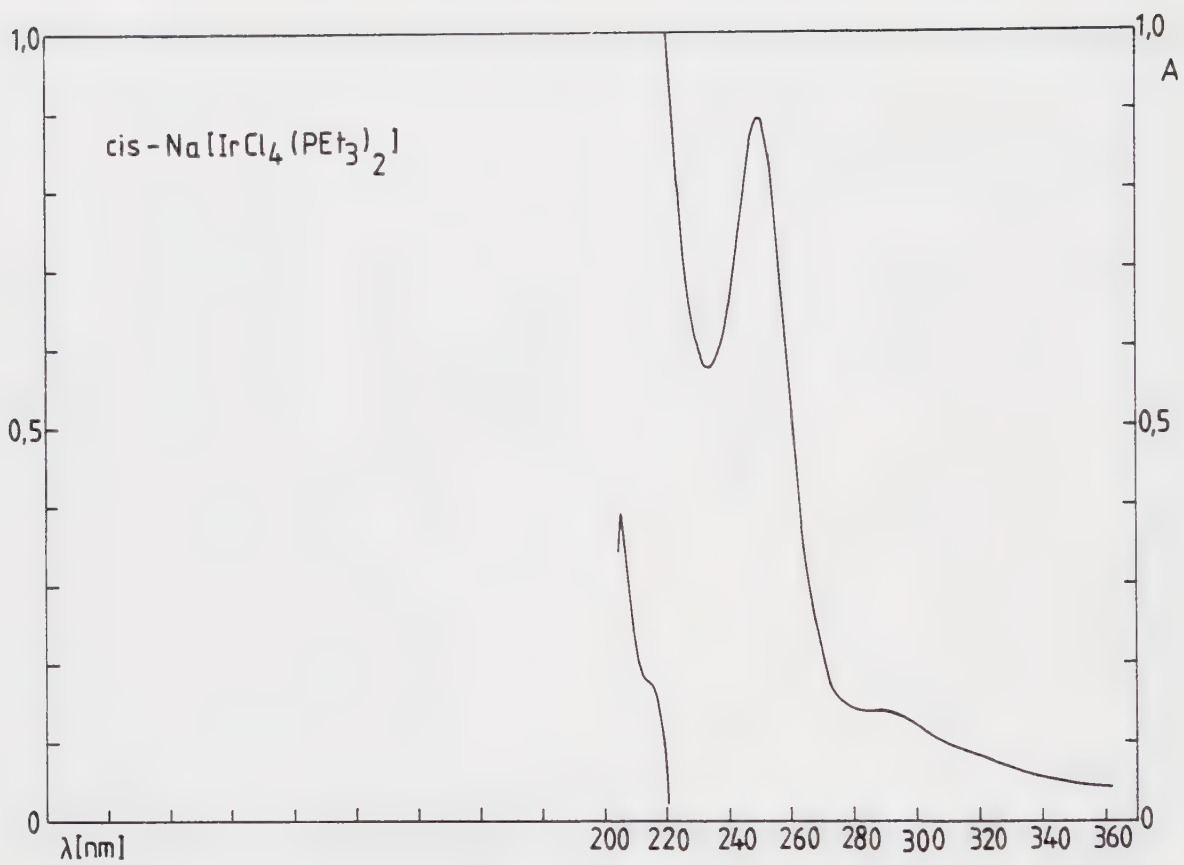


Lösungsmittel : Ethanol

Konzentration : $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (a,b)

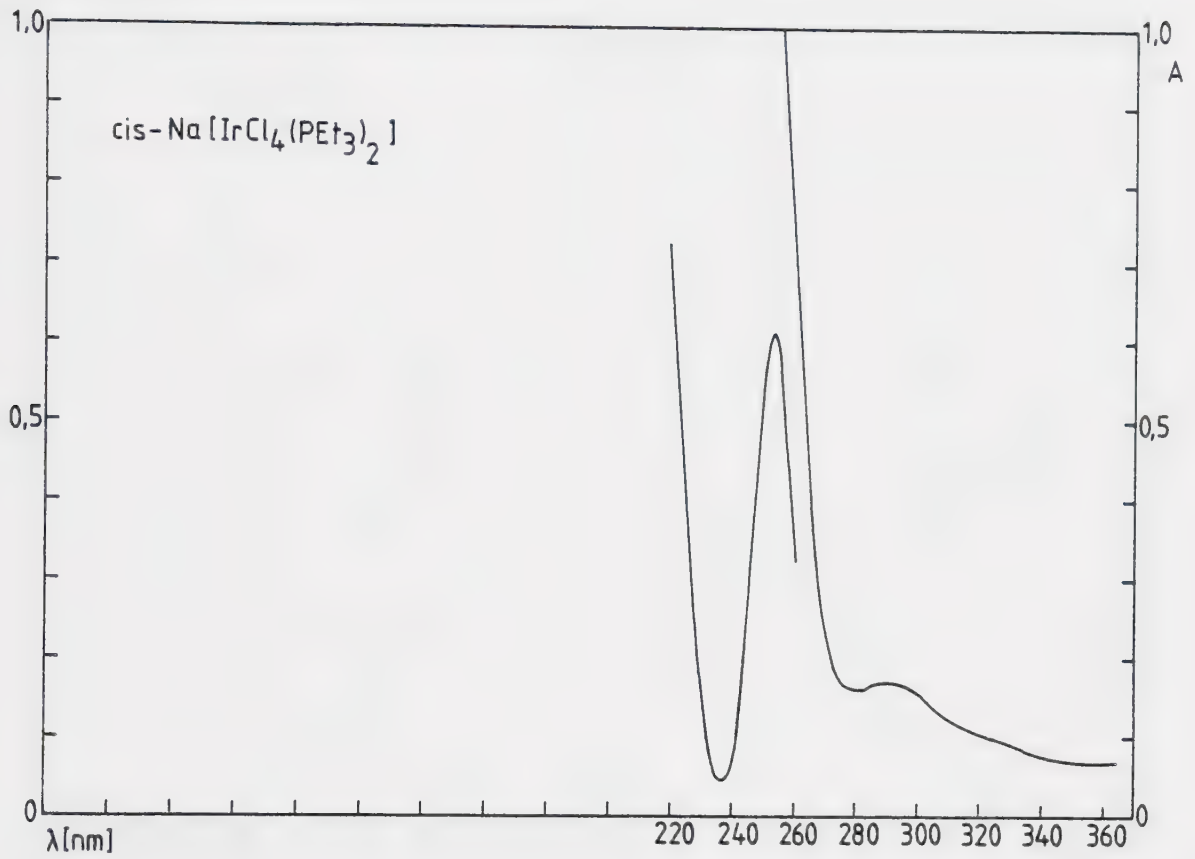


Lösungsmittel : Methylenchlorid
Konzentration : $5,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$



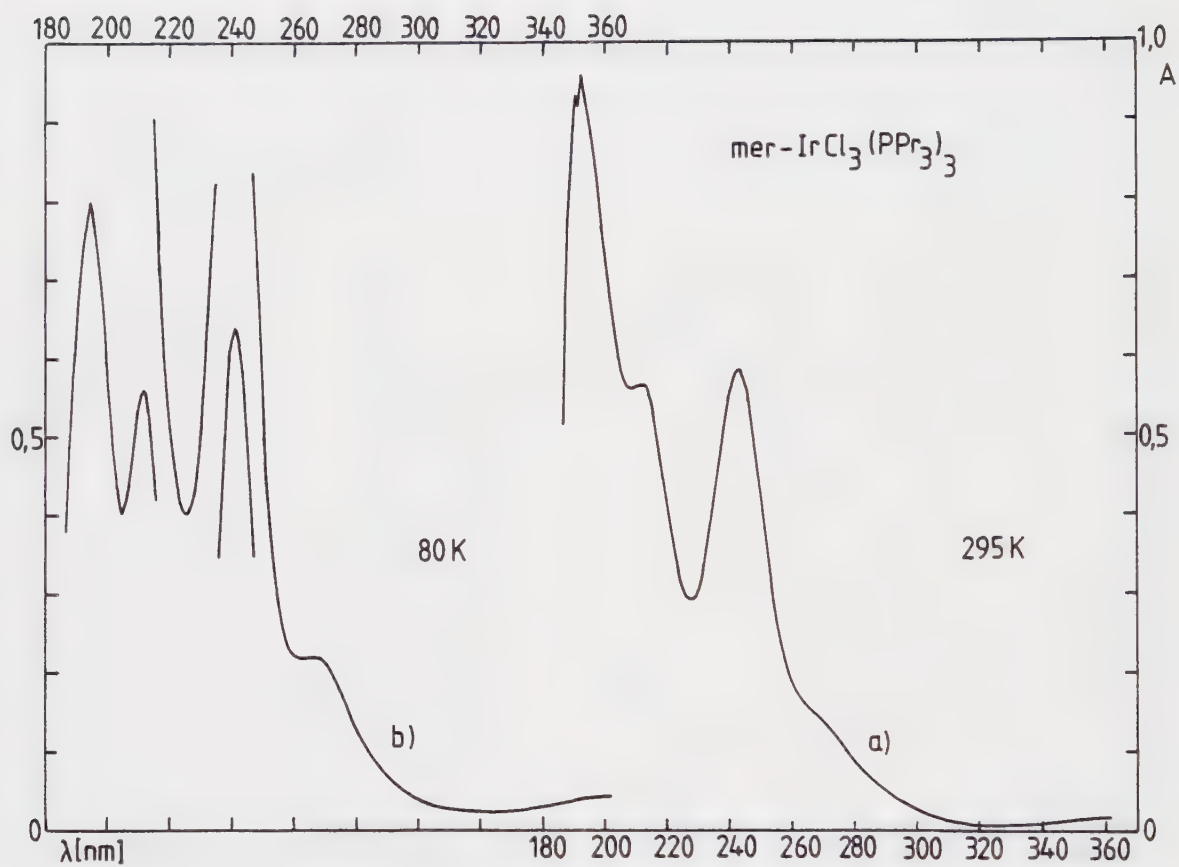
Lösungsmittel : Tetrahydrofuran

Konzentration : $5,3 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$



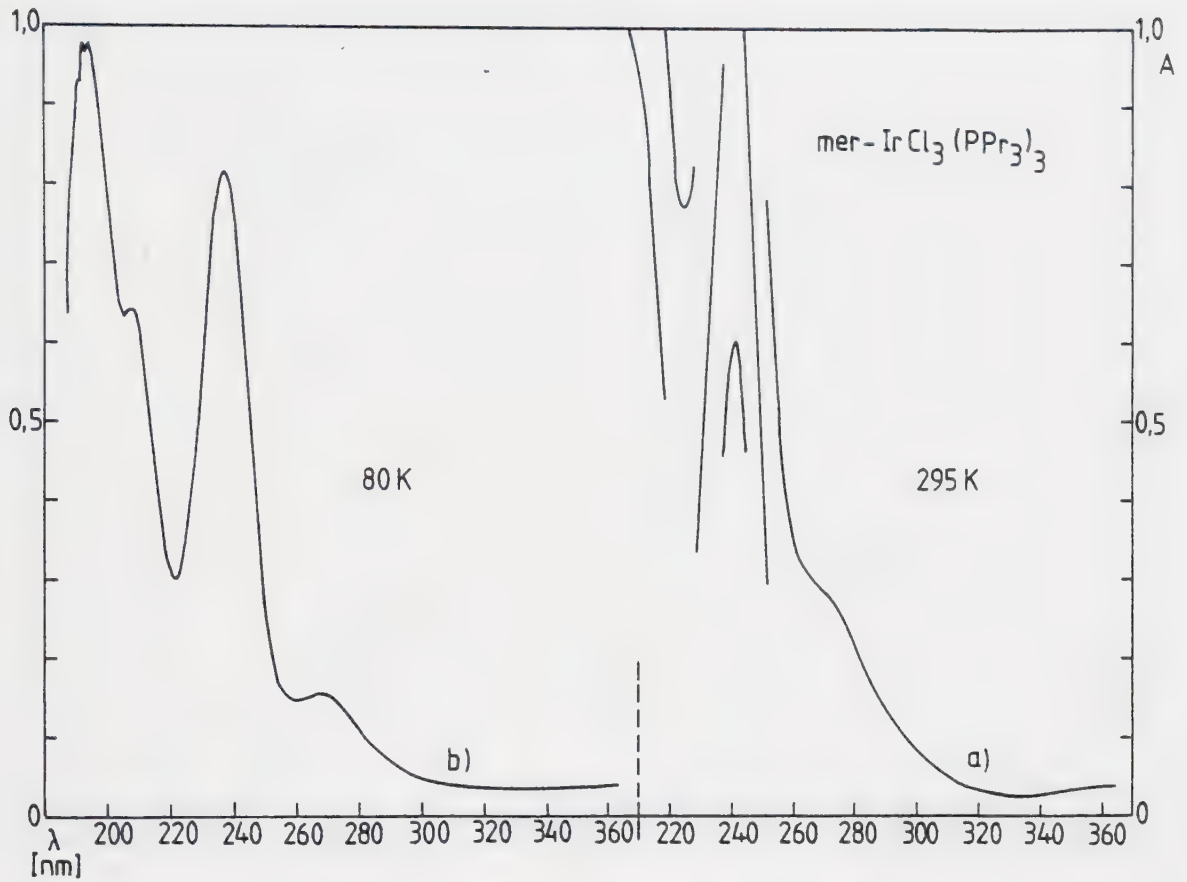
Lösungsmittel : Acetonitril

Konzentration : $5,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$



Lösungsmittel : 2,2 - Dimethylbutan / Pentan
(8 : 3)

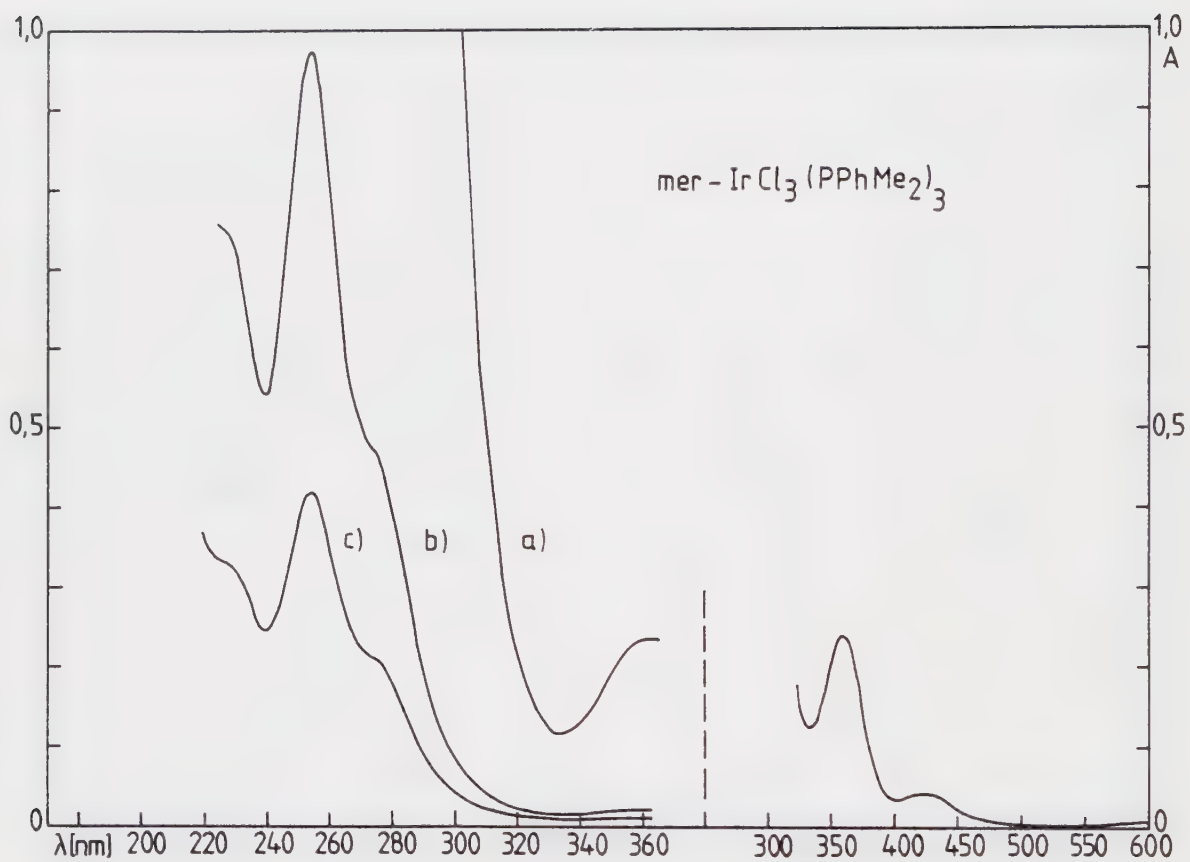
Konzentration : $6,4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (a,b)



Lösungsmittel : Ethanol

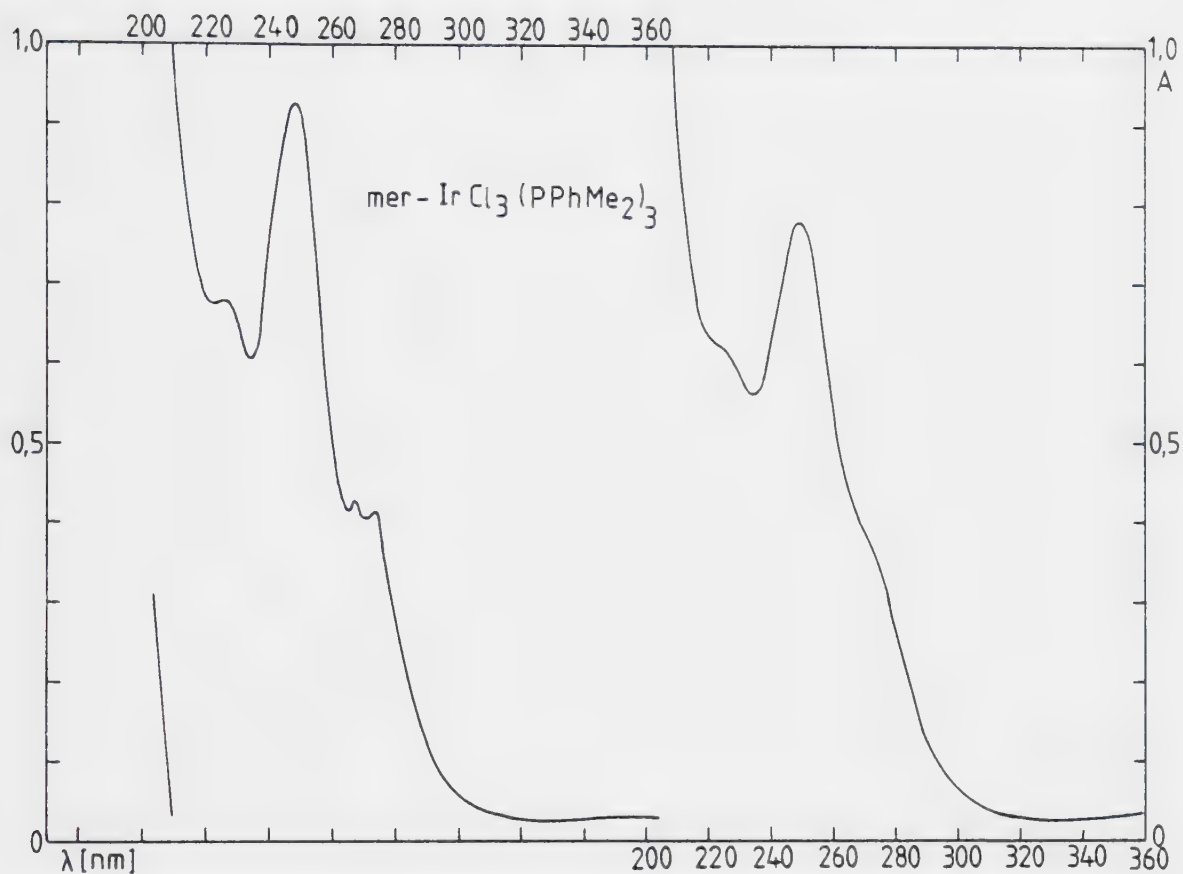
Konzentration : $8,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)

$6,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)



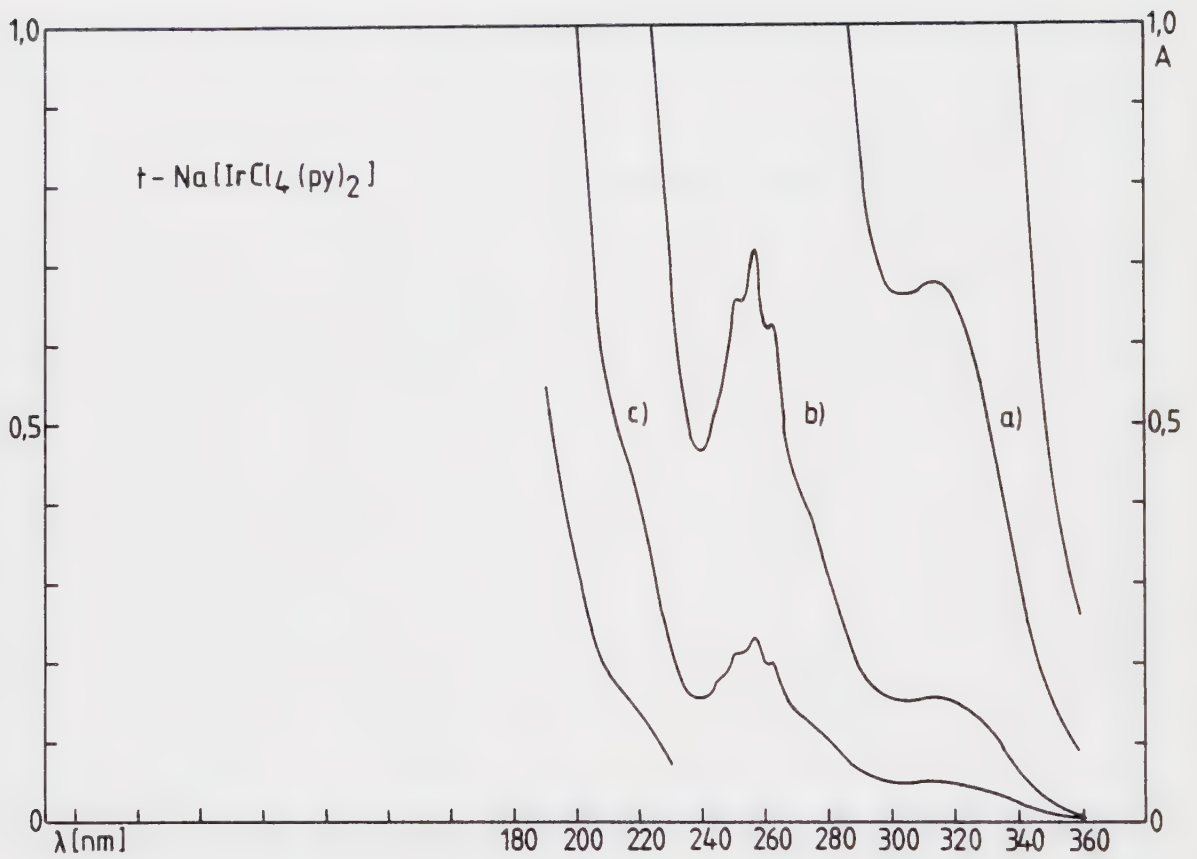
Lösungsmittel : Cyclohexan

Konzentration : $2 \cdot 10^{-2} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)
 $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)
 $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (c)



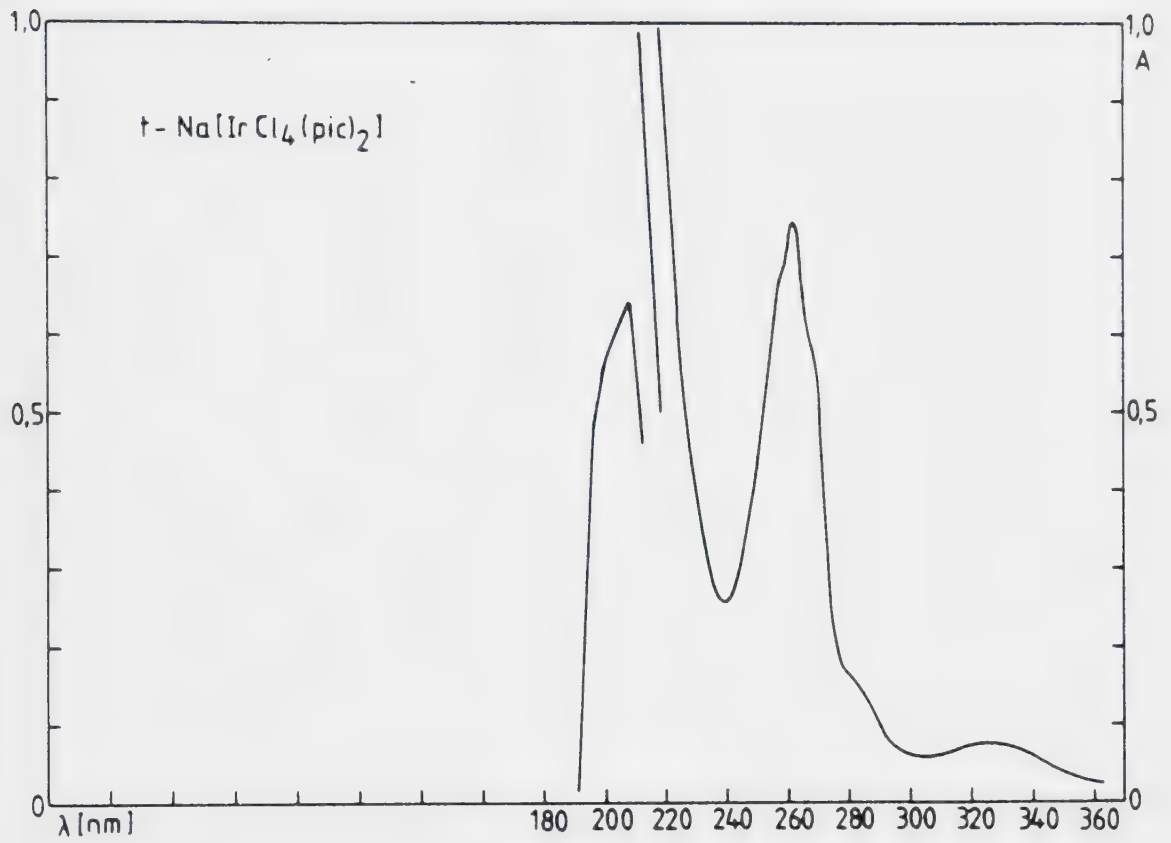
Lösungsmittel : 2,2 - Dimethylbutan / Pentan (8 : 3)

Konzentration : $4,7 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$
 (rechts : 273K, links : 80K)



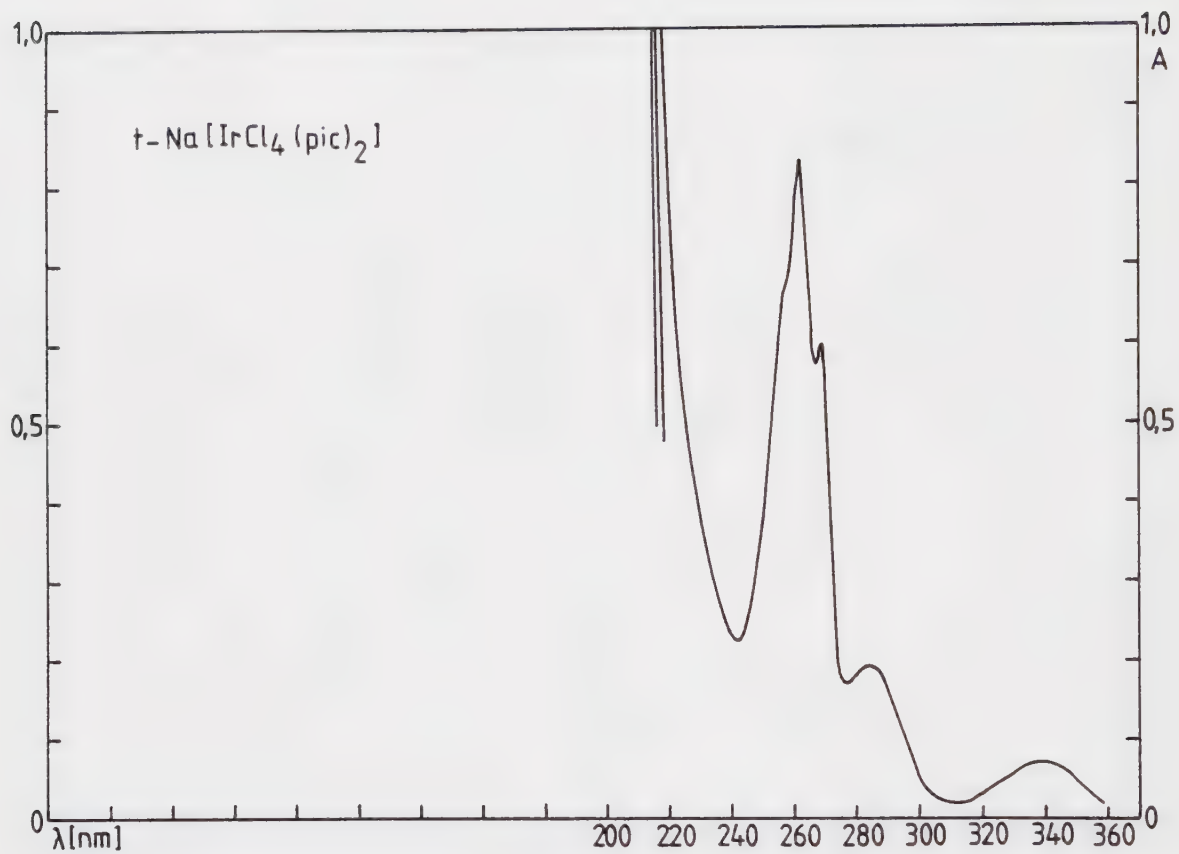
Lösungsmittel : Ethanol

Konzentration : $3 \cdot 10^{-2} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)
 $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)
 $4 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (c)



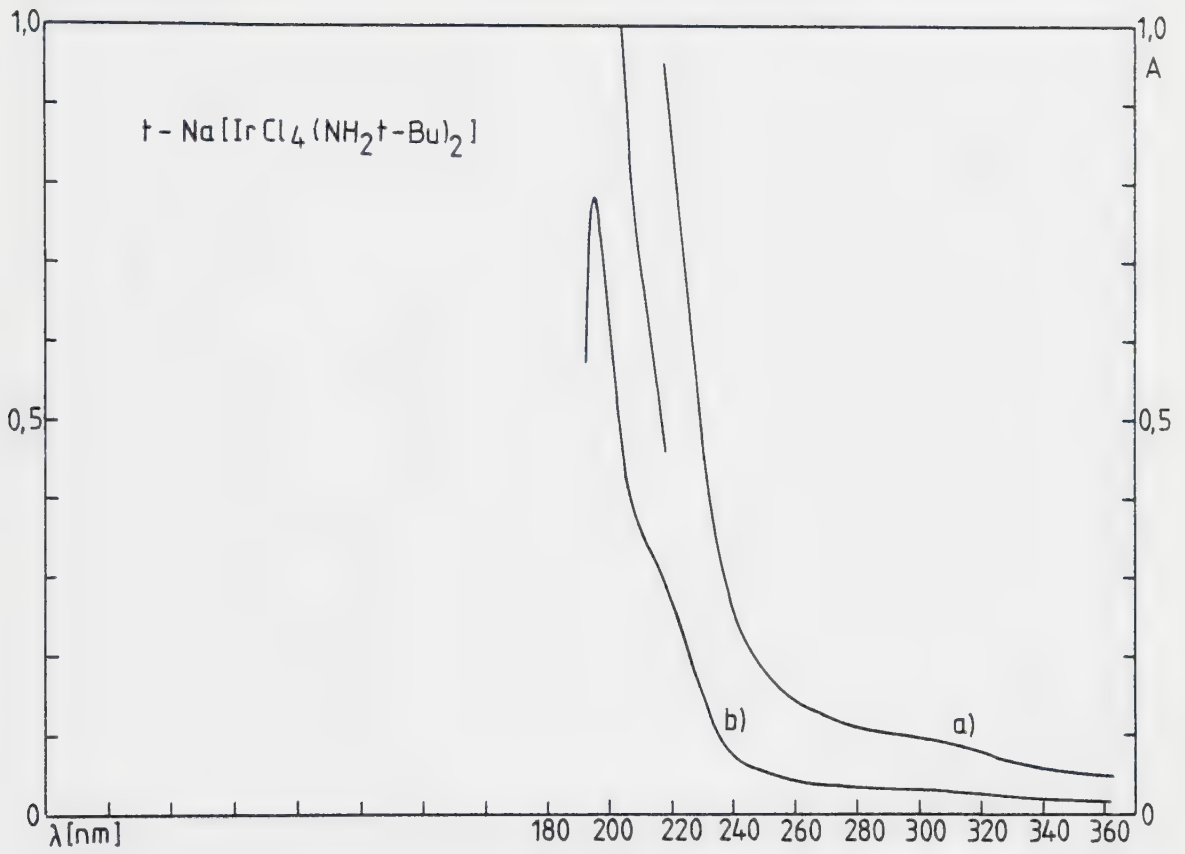
Lösungsmittel : Methanol

Konzentration : $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$



Lösungsmittel : Ethanol

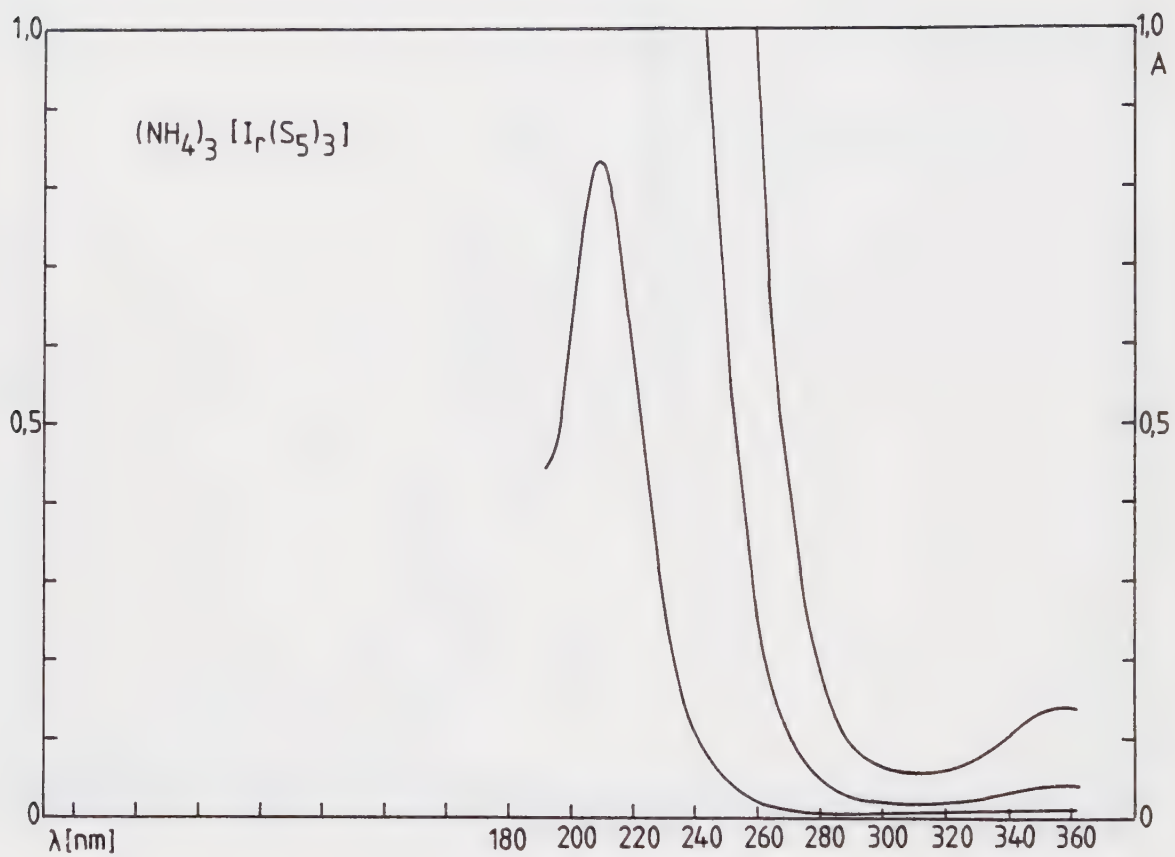
Konzentration : $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Mol l}^{-1}$



Lösungsmittel : Ethanol

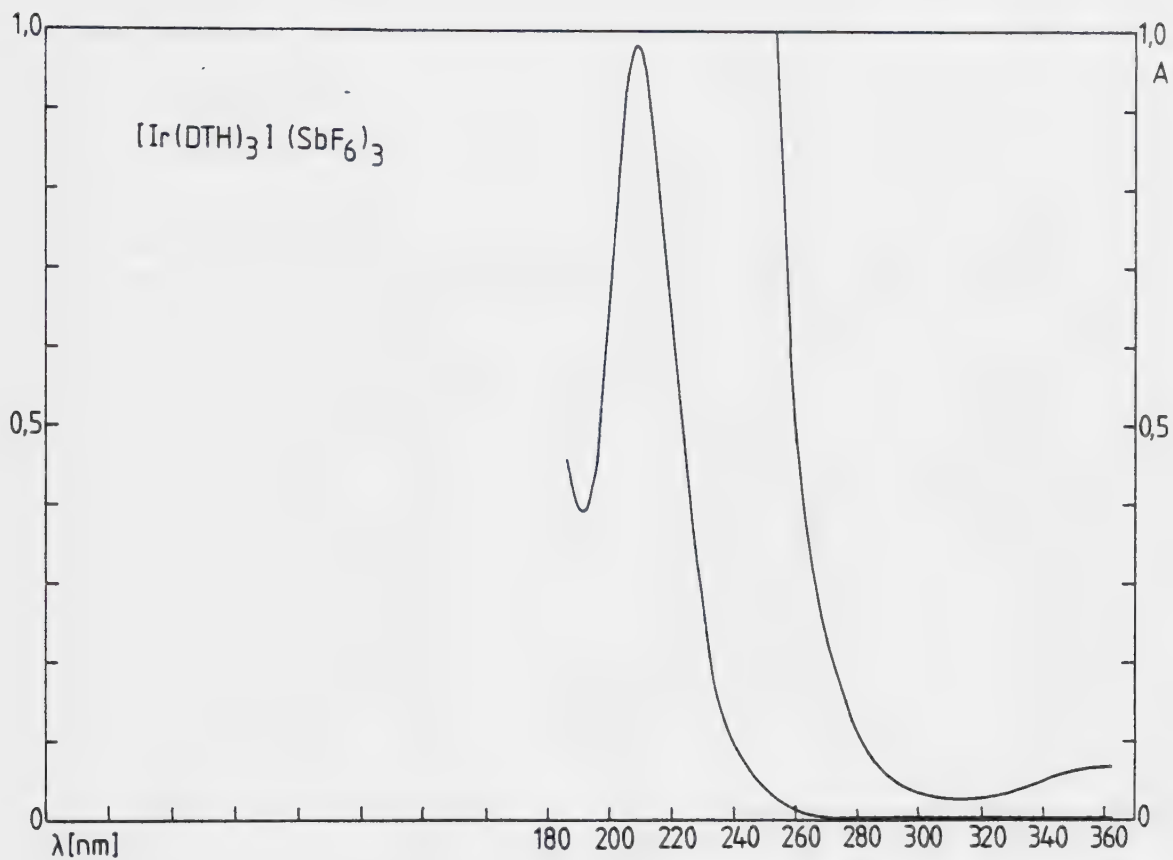
Konzentration : $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (a)

$4,1 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (b)



Lösungsmittel : H_2O

Konzentration : $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (links)



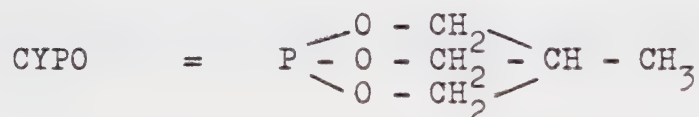
Lösungsmittel : H_2O

Konzentration : $3,05 \cdot 10^{-4} \text{ Mol l}^{-1}$ (links)

ANHANG II

Tabelle der Abkürzungen

PMe ₃	=	P(CH ₃) ₃
PEt ₃	=	P(C ₂ H ₅) ₃
PPr ₃	=	P(C ₃ H ₇) ₃
PBu ₃	=	P(C ₄ H ₉) ₃
PCyhx ₃	=	Tricyclohexylphosphin
Ph	=	Phenyl
n(Index)	=	normal
i(Index)	=	isopropyl
t(Index)	=	tertiär
py	=	Pyridin
pic	=	Picolin
K	=	Kation
P	=	Phosphinligand



7. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) S.O.Grim, R.A.Ference, J.Coord.Chem., 1973,
Vol.2 pp 225 - 229
- (2) P.R.Brockes, B.L.Shaw, J.Chem.Soc. (A),
1079 (1967)
- (3) J.M.Jenkins, B.L.Shaw, J.Chem.Soc. (A),
6789 (1965)
- (4) G.E.Coates, C.Parkin, J.Chem.Soc. 421 (1963)
- (5) J.Chatt, A.E.Field, B.L.Shaw, J.Chem.Soc. 3371 (1963)
- (6) C.K.Jørgensen "Absorption Spectra and Chemical Bonding in
Complexes", Pergamon Press, London 1962
- (7) R.S.Mulliken, J.Chem.Phys. 7, 14 (1939)
- (8) R.Passerini, I.G.Ross, J.Sci.Instrum. 30, 274 (1953)
- (9) M.D.Rowe, A.J.Mc Caffery, R.Gale, D.N.Copsey, Inorg.Chem.,
Vol.11, No 12, 1972
- (10) S.R.Pickens, A.E.Martell, Inorg.Chem.,
Vol. 19, (1980)
- (11) G.J.Leigh, D.M.P.Mingos, J.Chem.Soc. (A),
587 (1970)
- (12) M.B.Robin, "higher Excited States of Polyatomic Molecules",
Academic Press, London 1975
- (13) Hans-Herbert Schmidtke, Inorg.Chem., Vol. 5
(1966) 10
- (14) W.W.Meyer, Dissertation, UNI Zürich, 1981
- (15) A.H.Cowley, D.W.Goodman, N.A.Kuebler, M.Sanchez, J.G.Verkaide,
Inorg.Chem., Vol. 16 , (1977) 854
- (16) K.A.Ostoja Starzewski, H.Bock, J.of Am.Chem.Soc. 98
8486 (1976)
- (17) B.E.Mann, J.Chem.Soc. Perkin II, 1971, 30
- (18) C.J.Ballhausen, Introduction to Crystal Field Theory,
Mc Graw Hill, New York, 1962
- (19) C.J.Ballhausen, E.M.Ancmon, Mat.fys.Medd.
Dan.Vid.Selsk, 31 (1958) No.9
- (20) A.L.Companion, M.A.Komarynsky, J.Chem.Educ.
41 (1964) 257

- (21) M.Ciampolini, Inorg.Chem., Vol. 5 (1966)
- (22) C.E.Schäffer, C.K.Jørgensen, J.inorg.nucl.Chem. 8
143 (1958)
- (23) C.K.Jørgensen, Mol.Phys. 5 , 485 (1962)
- (24) M.Schmidt, G.G.Hoffmann, Z.anorg.allg.Chem. 452,
112 - 122 (1979)
- (25) I.B.Baranovskii, G.Ya.Mazo, V.I.Nefeolov, Russ.J.of Inorg.
Chem., 19 (10), 1974
- (26) T.R.Weaver, B.C.Lane, F.Basolo, Inorg.Chem.
Vol. 11 (1972) 2277
- (27) B.C.Lane, J.W.Mc Donald, F.Basolo, Inorg.Chem.,
Vol. 94 (1972) 3786
- (28) W.Ludwig, persönliche Mitteilung
- (29) T.B.Debies, J.W.Rabalais, Inorg.Chem., Vol.13 (1974) 308
- (30) J.Chatt, A.E.Field, B.L.Shaw, J.Chem.Soc. 1963 , 3371/5
- (31) P.L.Goggin, J.R.Knight, J.Chem.Soc.Dalton Trans. 1973
1489/93
- (32) G.Rio, M^{lle} F.Larèze, Bull.de la Soc.Chim. de France 1975
No 11 - 12, 2393/8

CURRICULUM VITAE

Als Bürger von Prag wurde ich, Martin Pozivil, am 23. Dezember 1953 geboren. An meinem Geburtsort besuchte ich die Primarschule und das Progymnasium.

1968 flüchtete ich mit den Eltern in die Schweiz und liess mich in Heerbrugg-Au im St. Galler Rheintal nieder, wo ich die Sekundarschule besuchte. Vom Frühling 1970 bis Herbst 1974 absolvierte ich die Kantonsschule St. Gallen und bestand die Maturitätsprüfung Typus B. Im Wintersemester 1974 immatrikulierte ich mich an der Philosophischen Fakultät II der Universität Zürich mit Hauptfach Chemie. Die Diplomarbeit führte ich unter Leitung von PD Dr. W. Ludwig am Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Zürich durch und legte Ende 1978 die Diplomprüfung ab.

Im Wintersemester 1978/79 begann ich die vorliegende Dissertation unter Leitung von PD Dr. W. Ludwig. Während dieser Zeit war ich als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Anorganisch-Chemischen Institut tätig.

Seit Frühling 1982 bin ich gewählter Hauptlehrer an der Kantonsschule Heerbrugg/SG.

Während meiner Studienzeit besuchte ich Vorlesungen, Seminarien und Praktika bei den Dozenten:

J. Ammeter, E. Batschelet, E. Dubler, A. Dreiding, R. Eggli, C. H. Eugster, H. Fischer, R. Grauer, J. R. Günter, M. Hesse, W. Kündig, H. Labhart, W. Ludwig, V. Meyer, H. R. Oswald, W. von Philipsborn, A. Salzer, H. Schmid, M. Viscontini, S. Veprek, G. Wagnière, F. Waldner, H. Werner und A. Wytenbach.

